

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020010039662 A
(43)Date of publication of application: 15.05.2001

(21)Application number: 1020000033026
(22)Date of filing: 15.06.2000

(71)Applicant: POSTECH FOUNDATION
(72)Inventor: JUNG, IN SEON
KANG, JIN GU
KIM, GI MUN
KIM, JA HEON
KIM, SU YEONG
LEE, EUN SEONG

(51)Int. Cl. C07D 487 /04

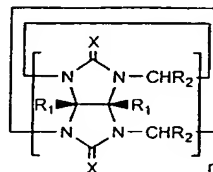
(54) CUCURBITURIL DERIVATIVE, PRODUCTION METHOD AND THE USE THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: The cucurbituril derivative and its production method are provided, thereby the cucurbituril derivatives which has various size of pore and improved solubility in common solvents can be produced, so as to be used in removing dyes and heavy metals in water.

CONSTITUTION: The cucurbituril derivative useful for removing dyes and heavy metals in water are represented by formula (1), in which X is O, S or NH; R₁ and R₂ is independently hydrogen, C₁ to C₃₀ alkyl, C₁ to C₃₀ alkenyl, C₁ to C₃₀ alkynyl, C₁ to C₃₀ alkylthio, C₁ to C₃₀ alkylcarboxyl, C₁ to C₃₀ hydroxyalkyl, C₁ to C₃₀ alkylsilyl, C₁ to C₃₀ alkoxy, C₁ to C₃₀ haloalkyl, nitro, C₁ to C₃₀ alkylamine, amine, C₁ to C₃₀ aminoalkyl, unsubstituted C₅ to C₃₀ cycloalkyl or C₄ to C₃₀ cycloalkyl having hetero atoms, or unsubstituted or C₆ to C₃₀ aryl having hetero atoms; and n is an integer of from 4 to 20,

except that R₁ is H, R₂ is H, and X is O when n is 6, and R₁ is CH₃, R₂ is H, and X is O when n is 5. The cucurbituril derivative is produced by adding acid into the compound (A); adding alkyl aldehyde (B) into the compound (A) and agitating at 70 to 95 deg. C; and agitating the resulted compound at 95 to 105 deg. C.



COPYRIGHT 2001 KIPO

Legal Status

Date of request for an examination (20000615)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20030827)

Patent registration number (1004000820000)

Date of registration (20030919)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(5) Int. Cl.
C07D 487/04

(11) 공개번호
(43) 공개일자

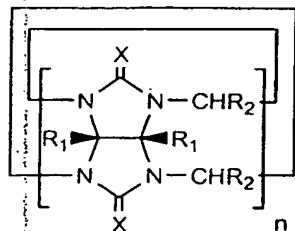
10-2001-0039662
2001년05월15일

(21) 출원번호	10-2000-0033026
(22) 출원일자	2000년06월15일
(30) 우선권주장	1019990045842 1999년10월21일 대한민국(KR)
(71) 출원인	학교법인 포항공과대학교, 정명식 대한민국 790-330 경북 포항시 남구 효자동 산31번지
(72) 발명자	김기운 대한민국 790-330 경상북도포항시남구효자동산31번지포항공과대학교화학과 김자현 대한민국 790-330 경상북도포항시남구효자동산31번지포항공과대학교지능초분자연구단 정인선 대한민국 790-330 경상북도포항시남구효자동산31번지포항공과대학교지능초분자연구단 김수영 대한민국 790-330 경상북도포항시남구효자동산31번지포항공과대학교화학과 이은성 대한민국 790-330 경상북도포항시남구효자동산31번지산31번지포항공과대학교화학과 강진구 대한민국 790-330 경상북도포항시남구효자동산31번지포항공과대학교지능초분자연구단
(74) 대리인	이영필 최흥수 박영일 있음
(77) 심사청구	있음
(54) 출원명	쿠커비투릴 유도체, 그 제조방법 및 이의 용도

요약

본 발명은 쿠커비투릴 유도체, 그 제조방법 및 이의 용도를 제공한다. 상기 쿠커비투릴 유도체는 화학식 1로 표시된다.

화학식 1



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고, R₁과 R₂는 서로에 관계없이 수소, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알키닐기, C1-C30의 알킬티오기, C1-C30의 알킬카복실기, C1-C30의 하이드록시알킬기, C1-C30의 알킬실릴기, C1-C30의 알콕시기, C1-C30의 할로알킬기, 니트로기, C1-C30의 알킬아민기, 아민기, C1-C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기 또는 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기, 비치환된 또는 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고, n은 4 내지 20의 정수이고, 단, n=6일 때, R₁=H, R₂=H, X가 O인 경우와, n=5일 때, R₁=CH₃, R

=H, X가 O인 경우는 제외된다. 상술한 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체는 본 발명의 세가지 제조방법중의 하나에 따라 혼합물 상태로 얻어지며, 혼합물을 구성하는 각 성분들은 분별결정을 통하여 분리가능하다. 이 쿠커비투릴 유도체 및 그 혼합물은 폐수 또는 물속에 녹아 있는 염료 및 중금속 제거에 매우 유용하다.

대표도

도

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 쿠커비투릴 유도체의 합성경로를 개략적으로 나타낸 도면이고,

도 2는 도 1의 합성경로에 따라 형성된 쿠커비투릴 유도체를 분리하는 과정을 나타낸 도면이고,

도 3-5는 합성에 1-3에 따라 제조된 쿠커비투릴 유도체의 X선 결정 구조를 나타낸 도면들이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 쿠커비투릴 유도체, 그 제조방법 및 이의 용도에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 다양한 반복단위를 갖고 있고 내부의 공동 크기가 다양한 새로운 쿠커비투릴 유도체와 이를 제조하는 방법과 이의 용도에 관한 것이다.

쿠커비투릴은 1905년 베렌드(R. Behrend), 마이어(E. Meyer), 러셰(F. Rusche)에 의하여 최초로 보고된 물질로서, 이 논문에 따르면 글리코루릴(glycoluril)과 과량의 포름알데히드를 염산(HCl) 존재하에서 축합시켜 무정형의 침전을 얻은 다음, 이를 뜨거운, 진한 황산으로 녹이고 물로 희석하면 결정 상태로 얻을 수 있었다(Liebigs Ann. Chem. 1905, 339, 1). 그러나, 이 문헌에서는 이 화합물이 $C_{10}H_{11}N_7O_4 \cdot 2H_2O$ 의 화학식을 갖는 물질이라고 잘못 추정하였으며 구조는 밝혀지지 않았다.

1981년 목(W. Mock)과 공동 연구자들을 이 물질이 여섯개의 단량체가 모여 고리를 이룬 거대고리 화합물로 $C_{36}H_{36}N_{24}O_{12}$ 의 화학식을 갖는다는 사실을 밝혔으며 X-선 회절법에 의해 그 구조를 확인하였다(J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 7367). 그들은 이 화합물을 쿠커비투릴(cucurbituril)이라고 명명하였으며 좀 더 명확한 명칭으로 쿠커비투[6]릴이라고 칭하기로 한다. 그 후 쿠커비투[6]릴의 개선된 합성 방법이 공지되었다(US 1996 03 377 A1). 이 방법에 따르면, 먼저 포름알데히드에 강산 수용액과 글리코루릴을 가하여 100℃ 이상의 온도에서 반응시킨 다음, 이 반응 결과물을 150℃ 정도까지 가열하여 용액을 농축시킨 뒤 실온으로 냉각시키면 쿠커비투릴이 얻어진다.

그러나 지금까지의 합성방법에 따르면, 단량체가 여섯이 모여 생긴 쿠커비투[6]릴만 생성되고 개선된 합성방법에 의해서도 쿠커비투[6]릴의 합성수율이 향상되기는 하지만, 단량체의 수가 많거나 적은 쿠커비투릴 유도체의 합성에 적용할 수 없을 뿐만 아니라, 반응온도를 150℃까지 올려야 하는 단점이 있다.

이밖에도, 디메틸글리코루릴과 포름알데히드와의 축합반응을 통하여 다섯개의 디메타노디메틸글리코루릴이 고리를 이룬 데카메틸쿠커비투[5]릴(decamethylcucurbit[5]uril)이 보고되었다(Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992, 31, 1475).

상술한 바와 같이, 현재까지 합성되어 공지된 쿠커비투릴 유도체로는, 6개의 단량체로 이루어진 쿠커비투[6]릴과, 5개의 단량체로 이루어져 있고 메틸기가 치환된 데카메틸쿠커비투[5]릴이 전부이다. 이와 같이 현재까지 알려진 쿠커비투릴 유도체는 그 종류 및 공동크기가 매우 한정적이며, 그 공동크기가 5.5Å 또는 그 이하로 제한되어 있고, 물, 메탄올 등과 같은 통상적인 용매에 전혀 녹지 않기 때문에 그 응용면에서 한계가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하여 다양한 공동 크기를 갖고 통상적인 용매에 대한 용해도 특성이 개선된 새로운 쿠커비투릴 유도체를 제공하는 것이다.

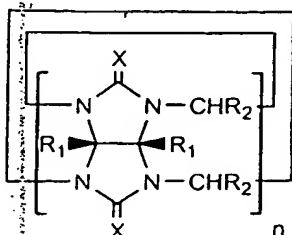
본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 쿠커비투릴 유도체를 용이하게 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 쿠커비투릴 유도체의 용도를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 화학식 1로 표시되는 쿠커비투릴 유도체를 제공한다.

<화학식 1>



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고, R₁과 R₂는 서로에 관계없이 수소, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알키닐기, C1-C30의 알킬티오기, C1-C30의 알킬카르복실기, C1-C30의 하이드록시알킬기, C1-C30의 알킬실릴기, C1-C30의 알콕시기, C1-C30의 할로알킬기, 니트로기, C1-C30의 알킬아민기, 아민기, C1-C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기 또는 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기, 비치환된 또는 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고, n은 4 내지 20의 정수이고, 단, n=6일 때, R₁=H, R₂=H, X가 O인 경우와, n=5일 때, R₁=CH₃, R₂

=H X가 O인 경우는 제외된다.

본 발명의 두번째 기술적 과제는, (a-1) 화합물 (A)에, 이 화합물 (A) 1몰을 기준으로 하여 3 내지 7몰의 산을 부가하여 혼합한 다음, 여기에 2 내지 20몰의 알킬알데히드 (B)를 부가하여, 70 내지 95℃에서 교반하는 단계; 및

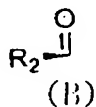
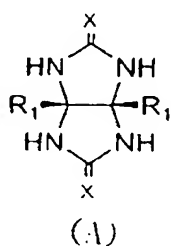
(b-1) 상기 반응 결과물을 95 내지 105℃에서 교반하여 반응을 완결시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 쿠커비투릴 유도체의 제조방법에 의하여 이루어진다.

본 발명의 두번째 기술적 과제는 또한, (a-2) 화합물 (A)에, 이 화합물 (A) 1몰을 기준으로 하여 0.1 내지 1몰의 산을 부가하여 혼합한 다음, 여기에 2 내지 20몰의 알킬알데히드 (B)를 부가하여 70 내지 85℃에서 반응시켜 겔 상태의 중간체를 얻는 단계; 및

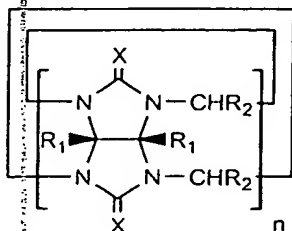
(b-2) 상기 겔 상태의 중간체를 건조한 다음, 여기에 상기 중간체 1몰을 기준으로 하여 3 내지 7몰의 산을 부가하여 70 내지 105℃에서 교반하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 쿠커비투릴 유도체의 제조방법에 의하여 이루어진다.

본 발명의 두번째 기술적 과제는 또한, (a-3) 고압반응기에 화합물 (A), 이 화합물 (A) 1몰을 기준으로 하여 0.1 내지 1몰의 산 및 2 내지 20몰의 알킬알데히드 (B)를 부가하여 혼합한 다음, 이를 80 내지 130℃에서 반응시켜 분말 상태의 올리고머를 얻는 단계; 및

(b-3) 상기 올리고머에, 이 올리고머 1몰을 기준으로 하여 3 내지 7몰의 산을 부가하여 70 내지 105℃에서 교반하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 쿠커비투릴 유도체의 제조방법에 의하여 이루어진다.



< 화학식 1 >



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고, R₁과 R₂는 서로에 관계없이 수소, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알키닐기, C1-C30의 알킬티오기, C1-C30의 알킬카르복실기, C1-C30의 하이드록시알킬기, C1-C30의 알킬실릴기, C1-C30의 알콕시기, C1-C30의 할로알킬기, 니트로기, C1-C30의 알킬아민기, 아민기, C1-C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기 또는 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기, 비치환된 또는 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고, n은 4 내지 20의 정수이다.

상기 (b-1), (b-2) 및 (b-3) 단계의 반응 결과물은, 반응조건에 따라 약간씩 달라지는데, n이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들중에서 선택된 2개 이상의 혼합물이다.

상기 (b-1), (b-2) 및 (b-3) 단계의 반응 결과물은, n이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물이고, 이 때 n=5인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 5~30%, n=6인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 30~70%, n=7인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 5~30%, n=8인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 2~15%, n=9~20인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 1~10%이다.

또한, 상기 세가지 제조방법은, 하기 반응단계를 더 포함한다.

(c-1) 상기 (b-1), (b-2) 및 (b-3) 단계의 반응 결과물을 물로 이용하여 재결정하여 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=8)를 얻는 단계;

(d-1) 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=8)를 분리해낸 후의 반응 결과물에 물과 아세톤을 부가하여 희석시킨 다음, 이를 여과하여 침전물을 얻고, 이 침전물은 바로 다음의 (e-1) 단계에서 처리하고, 얻어진 여액으로부터 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=9~20)를 얻는 단계; 및

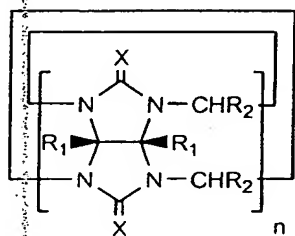
(e-1) 상기 단계의 여과로 얻어진 침전물을 물로 용해시켜 수용성 성분으로부터 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=5 및 7)를 얻고, 물에 불용성 성분으로부터 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=6)를 얻는 단계;를 더 포함한다. 이 때 상기 단계에서 얻은 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=5 및 7)는, 물과 메탄올의 혼합용매를 이용하여 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=5)와 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=7)로 분리가능하다.

상기 세번째 기술적 과제는, 상기 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체를 폐수중의 유기염료 제거, 물속에 녹아 있는 중금속의 제거, 방사선 폐기물내의 방사선 동위원소의 제거, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소산화물, 황산화물 등과 같은 대기오염물질의 포집 및 제거, 악취 제거, 축산 폐수 및 제철소 폐수의 탈취 및 탈색, 암모늄 이온, 유기아민류 또는 아미노산과 그 유도체, 핵산염기를 인지하는 센서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 인지하는 데 사용되는 센서, 고분자 첨가제, 화장품 첨가제, 향기가 나는 종이류나 직물류를 제조할 때의 첨가제, 농약의 첨가제, 의약품 제조시 첨가제, 약물 운반체, 풀러렌 및 카보레인 화합물의 분리 및 정제, 크로마토그래피용 컬럼 충전제, 기체 분리막의 첨가제, 각종 화학반응의 촉매에 이용하는 것을 특징으로 하는 방법에 의하여 이루어진다.

상기 쿠커비투릴 유도체는, 상기 (b-1) (b-2), (b-3) 과정에서 얻어진 쿠커비투릴 혼합물을 더 이상 분리정제 하지 않고 위에 기술한 목적을 위해 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 쿠커비투릴 유도체는 하기 화학식 1로 표시된다.

< 화학식 1 >



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고, R₁과 R₂는 서로에 관계없이 수소, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알킬닐기, C1-C30의 알킬티오기, C1-C30의 알킬카르복실기, C1-C30의 하이드록시알킬기, C1-C30의 알킬실릴기, C1-C30의 알콕시기, C1-C30의 할로알킬기, 니트로기, C1-C30의 알킬아민기, 아민기, C1-C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기 또는 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기, 비치환된 또는 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고, n은 4 내지 20의 정수이고, 단, n=6일 때, R₁=H, R₂=H, X가 O인 경우와, n=5일 때, R₁=CH₃, R₂

=H, X가 O인 경우는 제외된다.

상기 R₁과 R₂에서 C1-C30의 알킬기의 구체적인 예는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 터트-부틸기 등이고, C1-C30의 알케닐기의 구체적인 예로는 프로필렌기 또는 부텐기이 있고, C1-C30의 알킬닐기의 구체적인 예로는 헥시닐(hexynyl)기가 있고, C1-C30의 알킬티오기의 구체적인 예로는 부틸메틸설파이드기 또는 옥탄티올기이 있고, C1-C30의 알킬카르복실기의 구체적인 예로는 카르복시프로필기 또는 카르복시부틸기이 있고, C1-C30의 하이드록시알킬기의 구체적인 예로는 하이드록시부틸기 또는 하이드록시에틸기이 있고, C1-C30의 알킬실릴기의 구체적인 예로는 알릴트리메틸실릴기 또는 비닐트리메틸실릴기이 있고, C1-C30의 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시기 또는 에톡시기이 있고, C1-C30의 할로알킬기의 구체적인 예로는 CF₃, CH₂Cl 등이 있고, C1-C30의 아미노알킬기의 구체적인 예로는 2-아미노부틸기 또는 1-아미노부틸기이 있고, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기의 구체적인 예로는 사이클로헥실기 또는 사이클로펜틸기이 있고, 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기의 구체적인 예로는 피페리딘기 또는 테트라하이드로퓨란기이 있고, 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기의 구체적인 예로는 페닐기, 벤질기 또는 나프틸기이 있고, 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기의 구체적인 예로는 펜타플루오로페닐기 또는 피리딘기이다.

상술한 사항을 근거로 하여, 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체의 구체적인 예를 살펴보기로 한다.

즉, 상기 R₁이 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 터트-부틸기, 페닐기 또는 피리딘기이고, R₂가 수소, 메틸기, 프로필기, 페닐기, 트리클로로메틸기, 트리플루오로메틸기, 파라플루오로페닐기 또는 α,α,α-트리플루오로톨루일기(α, α, α-trifluorotolyl)인 화합물

상기 R₁이 수소이고, R₂가 메틸기, 에틸기, 프로필기, 페닐기, 트리클로로메틸기, 트리플루오로메틸기, 파라플루오로페닐기 또는 α,α,α-트리플루오로톨루일기인 화합물, 또는

상기 R₁이 메틸기이고, R₂가 메틸기, 에틸기, 프로필기, 페닐기, 트리클로로메틸기, 트리플루오로메틸기, 파라플루오로페닐기 또는 α,α,α-트리플루오로톨루일기인 화합물이 있다. 그중에서도 대표적인 화합물예로는 X가 O이고, 상기 R₁과 R₂

가 모두 수소이고, n 이 5 또는 7 내지 20인 화합물, 또는 X 는 NH 또는 SO이고, 상기 R_1 과 R_2 가 모두 수소이고, n 이 5 내지 20인 화합물을 들 수 있다.

이하, 본 발명에 따른 쿠커비투릴 유도체의 제조방법을 살펴보기로 한다. 이 제조방법은 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체뿐만 아니라, 그 구조가 이미 공지되어 있는 $n=6$ 일 때, $R_1=H$, $R_2=H$, X 가 O인 쿠커비투릴 유도체와, $n=5$ 일 때, $R_1=CH$

3. $R_2=H$, X 가 O인 쿠커비투릴 유도체 합성시에도 이용가능하며, 기존의 합성방법과는 구별되는 방법이다.

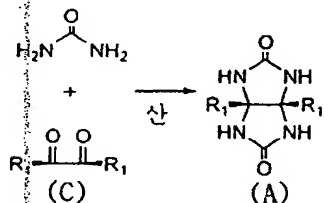
본 발명에 따른 쿠커비투릴 합성 방법은 반응조건이나, 중간체의 상태에 따라 3가지 방법으로 구분가능하다(도 1 참조).

첫번째 방법은, 화합물 (A)에, 이 화합물 (A) 1몰을 기준으로 하여 3 내지 7몰의 산을 부가하여 혼합한다. 이 때 산은 물이나 유기용매로 희석한 것으로서, 그 농도는 1 내지 12M, 특히 6 내지 12M 정도가 바람직하다. 산의 예로는 글리코루릴($R_1=H$)과 같은 화합물 (A)를 용해시킬 수 있는 것이라면 특별히 한정되지는 않으나, 염산, 황산, 인산, 초산, 질산 및 이들의 혼합물을 사용한다. 그리고 산을 희석시키는 유기용매로는 디메틸 설폭사이드, N,N-디메틸포름아미드, 메탄올, 에탄올, 클로로포름 또는 이들의 혼합용매를 사용할 수 있다.

상기 화합물 (A)($X=O$)은 하기 방법에 따라 합성되며, 특히 화합물 (A)중, R_1 이 H이고, X 가 O인 글리코루릴은 상업적으로 입수가능한 물질이다

위와 화합물 (C)를 산성 수용액 또는 산이 첨가된 유기용매에 용해한 다음, 이를 소정시간동안 교반한다. 이어서, 반응 혼합물로부터 물이나 유기용매를 제거하면 화합물 (A)($X=O$)를 얻을 수 있다. 화합물 (A) ($X=S$, 또는 NH)도 이와 유사한 방법으로 얻을 수 있다.

반응식 1



그 후, 상기 화합물 (A)($X=O$)와 산의 반응 혼합물에, 알킬알데히드 (B)를 부가하여 70 내지 95℃에서 6 내지 24시간동안 교반한다. 여기에서 알킬알데히드 (B)의 함량은 화합물 (A) 1몰당 2 내지 20몰이며, 바람직하게는 4몰 정도이다. 그리고 알킬알데히드 (B)의 구체적인 예로서 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 벤즈알데히드 등이 있다. 상기 반응은 시간이 점차 경과됨에 따라 반응 용액의 색깔이 검붉은색으로 변하는 것을 관찰할 수 있다.

이어서, 상기 반응 혼합물을 95 내지 105℃에서 반응시켜 반응을 완결시킨다. 이 반응 결과물은 반응온도, 반응물질의 함량 등에 따라 약간씩 달라지며, 통상적으로 n 이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들중에서 선택된 2 이상의 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물로 얻어진다.

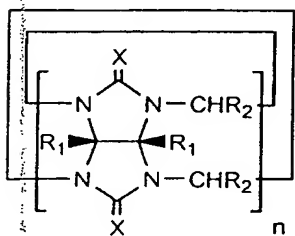
상기 반응 결과물은 $n=5$ 인 쿠커비투릴 유도체가 5~30%, $n=6$ 인 쿠커비투릴 유도체가 30~70%, $n=7$ 인 쿠커비투릴 유도체가 5~30%, $n=8$ 인 쿠커비투릴 유도체가 2~15%, $n=9$ ~20인 쿠커비투릴 유도체가 1~10%인 존재하는 n 이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물 상태로 얻어진다.

그런데, 상기 95 내지 105℃에서의 반응과정중, 반응온도, 공기중의 수분함량 및 반응물질의 농도에 따라 쿠커비투릴($n=6$)이 결정 상태로 생성되기도 한다.

그 후, 도 2를 참조하여 상기 반응 결과물로부터 각각의 쿠커비투릴 유도체를 분리해낸다. 분별결정에 의한 분리 방법에 대하여 보다 자세하게 살펴보면 다음과 같다.

먼저, 상기 반응 결과물에 물을 부가하여 희석한 다음, 실온에서 방치하면, 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체($n=8$)를 얻을 수 있다.

<화학식 1>



상기 식중, X 는 O, S 또는 NH이고, R_1 과 R_2 는 서로에 관계없이 수소, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알키닐기, C1-C30의 알킬티오기, C1-C30의 알킬카르복실기, C1-C30의 하이드록시알킬기, C1-C30의 알킬실릴기, C1-C30의 알콕시기, C1-C30의 할로알킬기, 니트로기, C1-C30의 알킬아민기, 아민기, C1-C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기 또는 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기, 비치환된 또는 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 15의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고, n 은 4 내지 20의 정수이다.

이 분리과정에서 쿠커비투릴 유도체($n=6$)가 결정상태로 생성되기도 하는데, 이 화합물은 화학식 2의 쿠커비투릴 유도체($n=8$)와 분리가능하다. 이 때 사용하는 용매는 알칼리 금속 이온염 수용액(Na_2SO_4 , K_2SO_4 등), 아민-산 염(amine-acid salt) 수용액($\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ 등), 포름산 수용액 등을 사용한다. 이러한 용매로 결정 혼합물을 씻으면 $n=6$ 인 쿠커비투릴 유도체는 녹고 $n=8$ 인 쿠커비투릴 유도체는 상대적으로 잘 녹지 않기 때문에 양 결정을 분리할 수 있게 된다.

화학식 1의 쿠커비투릴 유도체($n=8$)를 분리해낸 후에는, 상기 결과물에 물과 아세톤을 부가하여 회색시킨 다음, 이를 여과한다. 여기에서 바람직한 물과 아세톤의 혼합부피비는 1:3 내지 1:70이다. 그리고 얻어진 여액으로부터 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체($n=9 \sim 20$)를 얻는다. 이 때 필터 위에 여과되어 남아 있는 필터 케이크(filter cake)로부터 얻은 침전물을 물로 용해시키고, 수용성 성분으로부터 화학식 2의 쿠커비투릴 유도체($n=5$ 및 7)를 주성분으로 얻을 수 있다. 물에 용해되지 않은 부분으로부터는 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체($n=6$)를 주성분으로 얻을 수 있게 된다.

상기 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체($n=5$ 및 7)는 도 2에 나타난 바와 같이 물과 메탄올의 혼합용매를 이용하여 분리가능하다. 여기에서 물과 메탄올의 혼합부피비는 1:0.7 내지 1:1.3이다. 즉, 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체($n=5$ 및 7)의 혼합액에 물과 메탄올을 부가하여 용해시킨 다음, 이를 여과한다. 여과 결과, 물과 메탄올에 용해되지 않은 침전물을 테트라하이드로퓨란(THF)/아세톤으로 재결정하면 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체($n=7$)를 순수한 결정 상태로 얻을 수 있다. 그리고 물과 메탄올로 용해되어 얻어진 여액도 산성 수용액으로 재결정하여 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체($n=5$)를 결정상태로 얻을 수 있다.

두번째 제조방법은, 화합물 (A), 화합물 (B)와 산의 반응시, 첫번째 방법에 비하여 산의 함량을 줄이면 겔 상태의 중간체를 얻을 수 있는데 이 겔 상태의 중간체를 다시 산으로 처리하여 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체를 합성하는 방법이다.

이를 보다 상세하게 살펴보면, 화합물 (A)에, 이 화합물 (A) 1몰을 기준으로 하여 0.1 내지 1몰의 산을 부가하여 혼합한다. 이 때 산은 상술한 첫번째 방법과 마찬가지로 물 또는 유기용매로 희석한 것으로서, 그 농도 및 예도 동일하다.

그 후, 상기 혼합물에 화합물 (A) 1몰을 기준으로 하여 2 내지 20몰, 바람직하게는 2 내지 4몰의 알킬알데히드 (B)를 부가하여 70 내지 85℃에서 반응시켜 겔 상태의 중간체를 얻는다.

상기 겔 상태의 중간체를 건조한 다음, 여기에 중간체 1몰을 기준으로 하여 3 내지 7몰의 산을 부가하여 70 내지 105℃에서 교반한다. 여기에서 산은 물 또는 유기용매로 희석한 것이다.

상술한 방법에 따르면, 첫번째 제조방법과 마찬가지로 상기 반응 결과물은 반응온도, 반응물질의 함량 등에 따라 약간씩 달라지기는 하지만, 통상적으로 n 이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들중에서 선택된 2 이상의 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물로 얻어진다.

상기 반응 결과물은 $n=5$ 인 쿠커비투릴 유도체가 5~30%, $n=6$ 인 쿠커비투릴 유도체가 30~70%, $n=7$ 인 쿠커비투릴 유도체가 5~30%, $n=8$ 인 쿠커비투릴 유도체가 2~15 %, $n=9 \sim 20$ 인 쿠커비투릴 유도체가 1~10%인 존재하는 n 이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물 상태이다.

이후, 도 2에 도시된 분리방법 즉, 상술한 쿠커비투릴의 첫번째 합성방법과 마찬가지로 실시하여 화학식 2의 쿠커비투릴 유도체($n=5 \sim 20$)를 얻는다.

세번째 제조방법은, 상술한 두가지 제조방법과는 달리 고압 조건하에서 실시되는 반응이다. 이 방법은 두번째 방법과 마찬가지로 첫번째 방법에 비하여 화합물 (A)와 알킬알데히드 (B)와 산의 반응시 산의 함량을 줄여서 중간체로서 올리고머 분말이 형성되며, 이 올리고머 분말을 산으로 처리하여 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체를 합성하는 방법이다. 이 방법에 따르면, 상술한 두가지 방법과 비교하여 쿠커비투릴 유도체중, n 이 7인 경우의 쿠커비투릴 유도체의 상대적인 합성수율이 증가하고, n 이 6인 쿠커비투릴 유도체의 상대적인 합성비율 감소하는 경향을 나타낸다.

세번째 제조방법을 보다 상세하게 살펴보면 다음과 같다.

먼저, 고압반응기에 화합물 (A), 이 화합물 (A) 1몰을 기준으로 하여 0.1 내지 1몰의 산 및 2 내지 4몰의 알킬알데히드 (B)를 부가하여 혼합한다. 이 때 산은 물 또는 유기용매로 희석된 것으로서, 그 희석된 산 용액의 농도는 반응조건에 따라 변화가능하나, 1 내지 12M, 특히 6 내지 12M인 것이 적절하다. 그리고 나서, 이 혼합물을 80 내지 130℃에서 반응시킨다. 이 고압반응은 15 내지 100 psi, 보다 바람직하게는 20 내지 80psi의 압력하에서 진행하는 것이 바람직하다. 만약 압력이 100psi를 넘는 경우에는 제조공정자체가 위험하고 15psi 미만인 경우에는 반응성이 저하되는 문제점이 있어서 바람직하지 못하다.

상기 반응이 완결되면, 반응 혼합물을 물 또는 유기용매로 세척하고 이를 건조하여 중간체로서 분말 상태의 올리고머를 얻는다.

그 후, 상기 올리고머에, 이 올리고머 1몰을 기준으로 하여 3 내지 7몰의 산을 부가하여 70 내지 105℃에서 교반한다. 여기에서 산은 상술한 첫번째 및 두 번째 방법과 마찬가지로 물 또는 유기용매로 희석한 것으로서, 그 농도 및 예도 동일하다.

상술한 방법에 따르면, 첫번째 및 두번째 제조방법과 마찬가지로 상기 반응 결과물은 n 이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들중에서 선택된 2 이상의 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물로 얻어진다.

상기 반응 결과물은 $n=5$ 인 쿠커비투릴 유도체가 5~30%, $n=6$ 인 쿠커비투릴 유도체가 30~70%, $n=7$ 인 쿠커비투릴 유도체가 5~30%, $n=8$ 인 쿠커비투릴 유도체가 2~15 %, $n=9 \sim 20$ 인 쿠커비투릴 유도체가 1~10 %인 존재하는 n 이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물 상태이다.

상기 올리고머와 산의 반응이 완결된후, 반응 결과물로부터 도 2에 도시된 분리방법 즉, 상술한 첫번째 및 두번째 방법과 마찬가지로 실시하여 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체($n=5 \sim 20$)를 얻는다.

한편, 화학식 1에서 X가 S인 쿠커비투릴 유도체의 제조방법에 대하여 살펴보기로 한다.

X가 S인 쿠커비투릴 유도체는 화합물 (A)(X=O) 대신 화합물 (A)(X=S)를 사용하는 것을 제외하고는, 도 1의 합성방법에 따라 제조가능하다. 화합물 (A)(X=S)는 우레아 대신 티오우레아를 사용하는 것을 제외하고는 X가 O인 경우와 동일한 방법에 따라 실시하여 합성가능하다. 그리고 X가 NH인 경우에도, 이와 유사한 방법으로 제조할 수 있다.

이와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체 제조방법은, 합성과정이 실시하기가 용이하며 물과 아세톤, 메탄올 등과 같은 유기용매에 대한 용해도 특성을 이용하여 목적하는 쿠커비투릴 유도체를 순수한 형태로 얻을 수 있다. 또한, 이 방법에 따르면, n 이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들중에서 선택된 2 이상의 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물을 얻을 수 있다. 이 혼합물은 도 2의 방법에 따라 각각의 쿠커비투릴 유도체로 분리가능하다.

본 발명에 따른 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체는 사이클로옥스트리엔을 대체할 수 있는 물질로서, 내부에 4 내지 15 Å의 공동을 가지고 있어서 벤젠 고리 유도체, 나프탈렌(naphthalene) 유도체, 카보레인(carborane) 유도체, 풀러렌(fullerene) 유도체, 페로센(ferrocene) 유도체, 아다만탄(adamantane) 유도체 등과 같은 화합물들을 내포할 수 있다. 이와 같이 본 발명의 쿠커비투릴 유도체는 상기 화합물을 내포할 수 있으므로 이들을 선택적으로 분리할 수 있다. 화학식 1에서 X가 O인 경우, 암모늄 염, 알칼리 금속이온과 결합된 중성 상태에서는 물에 녹으며, 소정 pH에서 유기염료와 공침하는 성질을 가지고 있다. 그리고 X가 S, NH이거나, R1 또는 R2가 프로필 또는 그 보다 긴 사슬의 알킬기인 경우에는 유기용매에 용해되는 성질을 가지고 있어서, 그 적용범위가 기존에 알려진 쿠커비투릴에 비해 넓어질 것으로 기대된다.

이와 같이 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체는 다양한 종류와 크기를 갖는 화합물을 포집할 수 있을 뿐만 아니라 분자의 공동 입구에는 루이스 염기 원자들이 위치하고 있어서 특히 전하를 갖는 금속 이온, 유기 금속 이온, 유기 화합물들과 화학결합을 이룰 수 있기 때문에 그 응용분야가 매우 광범위하다. 쿠커비투릴 유도체의 응용분야에 대하여 구체적으로 살펴보면, 폐수중의 유기염료 제거, 물속에 녹아 있는 중금속의 제거, 방사선 폐기물내의 방사선 동위원소의 제거, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소산화물, 황산화물 등과 같은 대기오염물질의 포집 및 제거, 악취 제거, 축산 폐수 및 제철소 폐수의 탈취 및 탈색, 암모늄 이온, 유기아민류 또는 아미노산과 그 유도체, 핵산염기를 인지하는 센서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 인지하는 데 사용되는 센서, 고분자 첨가제, 화장품 첨가제, 향기가 나는 종이류나 직물류를 제조할 때의 첨가제, 농약의 첨가제, 의약품제조시 첨가제, 약물 운반체, 풀러렌 및 카보레인 화합물의 분리 및 정제, 크로마토그래피용 컬럼 충전제, 기체 분리막의 첨가제, 각종 화학반응의 촉매, 등에 응용가능하다.

이 때 상기 쿠커비투릴 유도체는, 화학식 1에서 $n=6$ 일 때, $R_1=H$, $R_2=H$, X가 O인 화합물 및/또는 $n=5$ 일 때, $R_1=CH_3$, $R_2=H$, X가 O인 화합물과 함께 사용하기도 한다.

한편, 본 발명의 쿠커비투릴 유도체를 상술한 바와 같은 응용분야에 적용하는 경우, 쿠커비투릴 유도체의 형태는 특별히 한정되지 않는다. 즉, 순수한 형태의 쿠커비투릴 유도체 하나만을 선택하여 사용하는 것도 가능하고, 여러 가지 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물 상태로 사용하는 것도 가능하다. 그러나, 효과가 동일한 수준이라면, 도 1에 나타난 바와 같은 세가지 방법 중 어느 한가지 방법으로부터 합성된 여러 가지 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물을 그대로 사용하는 경우 별도의 분리과정을 거치지 않기 때문에 경제성면에서 보다 유리하다고 할 수 있다.

이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

합성에 1. 화학식 1의 쿠커비투릴($n=5$, X=O, R_1 , $R_2=H$)의 제조

제 1의 제조방법

9M 황산 수용액 20mL에 글리코루릴 5.68g을 부가하여 70℃에서 교반하였다. 이 반응 혼합물에 포름알데히드 7.0mL를 가하여 70-75℃에서 24시간동안 교반하였다.

그 후, 상기 반응 혼합물을 95-100℃로 올려서 12시간동안 더 교반하였다. 이어서, 이 반응 혼합물에 물 50mL를 가하여 희석시킨 다음, 아세톤 1.0L를 가하여 침전물을 형성하였다. 얻어진 침전물을 거르고 아세톤을 세척한 다음, 24시간동안 건조하였다.

상기 침전물을 200mL의 물에 용해한 다음, 물에 녹지 않는 부분을 여과해 제거하였다. 얻어진 여액에 아세톤 800mL를 가하여 침전물을 다시 형성시켰다. 침전물을 여과한 다음, 이를 물과 메탄올의 혼합용액(물과 메탄올의 혼합부피비=1:1임) 200mL에 용해시켰다. 물과 메탄올의 혼합용액에 용해되지 않는 물질을 여과하여 제거한 다음, 여액에 아세톤 100mL를 가하여 침전물을 형성시켰다.

상기 침전물을 여과한 다음, 아세톤으로 세척하고 24시간동안 진공건조시켰다. 건조된 고체분말을 1M 황산 수용액에 용해시킨 다음, 이를 5 내지 10℃에서 보관하면 무색 결정상태의 쿠커비투[5]릴을 얻었다(수율: 10%).

제2의 제조방법

글리코루릴 5.68g에 포름알데히드 8mL를 부가하여 75℃에서 20분동안 교반하였다.

그 후, 상기 반응 혼합물에 12M 염산 수용액 1mL를 부가하고, 70 내지 75℃의 온도에서 30분동안 교반하였다. 반응이 완결되면 반응용액이 굳 어지면서 겔이 된다. 얻어진 겔을 물과 아세톤으로 세척한 다음, 이를 방새 진공건조하였다.

얻어진 고체 화합물에 11M의 황산 수용액 18mL를 부가한 다음, 80℃에서 12시간동안 교반하였다.

상기 반응 혼합물에 물 200mL를 부가하여 희석시킨 다음, 아세톤 1.0L를 가하여 침전물을 형성시켰다. 얻어진 침전물을 여과한 다음, 이 침전물을 물 200mL와 아세톤 800mL의 혼합용액에 가하여 5분동안 교반하였다. 침전물을 여과한 다음, 이를 물 200mL에 용해하였다. 이후, 물에 불용성인 부분을 여과한 다음, 여액에 아세톤 1.0L를 부가하여 침전물을 형성시켰다. 아세톤을 이용하여 형성된 침전물을 여과한 다음, 얻어진 침전물을 물 50mL와 메탄올 60mL의 혼합용액에 용해하였다. 물과 메탄올의 혼합용액에 용해되지 않는 부분을 여과하고 여액에 아세톤 500mL를 가하여 침전물을 형성시켰다. 얻어진 침전물을 여과한 다음, 아세톤으로 세척하고 24시간동안 건조하여 쿠커비투[5]릴을 얻었다(수율: 10%).

제3의 제조방법

고압반응기에 글리코루릴 5.68g, 포름알데히드 10.0mL, 진한 염산 1.0mL를 혼합한 다음, 이를 115℃에서 12시간동안 반응시켰다.

상기 반응이 완결되면, 고체 분말이 형성되었다. 이 고체 분말을 물과 아세톤으로 세척한 다음, 이를 방새 진공건조하였다. 건조된 고체 화합물에 10M 황산 수용액 10mL를 가하여 80℃에서 12시간동안 교반하였다.

상기 반응 혼합물을 200mL의 물에 희석시킨 다음, 아세톤 1.0L를 가하여 침전물을 형성시켰다. 얻어진 침전물을 여과하고 이를 아세톤으로 세척한 다음, 25시간동안 진공건조하였다.

상기 과정에 따라 얻어진 침전물을 물 200ml와 아세톤 600ml의 혼합용액에 용해하였다. 이후, 침전물을 여과한 다음, 얻어진 침전물을 물 150ml에 용해시켰다. 물에 용해되지 않는 부분은 여과하고, 여액에 아세톤 1.0ℓ를 부가하여 침전물을 형성시켰다. 형성된 침전물을 여과한 다음, 여과된 침전물을 물 50ml와 메탄올 60ml의 혼합용액에 용해하였다. 물과 메탄올의 혼합용액에 녹지 않는 부분은 여과한 다음, 여액에 아세톤 500ml를 가하여 침전물을 형성시켰다.

얻어진 침전물을 여과한 다음, 아세톤으로 세척하여 진공건조하여 흰고체 상태인 쿠커비투[5]를 얻었다(수율: 10%).

$^1\text{H NMR}(\text{D}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOD}/\text{D}_2\text{SO}_4, 500\text{MHz}): \delta 4.43(\text{d}, 10\text{H}, \text{J}=15.5\text{Hz}), 5.65(\text{s}, 10\text{H}), 5.85(\text{d}, 10\text{H}, \text{J}=15.5\text{Hz})$

$^{13}\text{C NMR}(\text{D}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOD}/\text{D}_2\text{SO}_4, 125\text{MHz}): \delta 54.0, 72.9, 160.0$

합성에 2. 화학식 1의 쿠커비투랄($n=7$, $\text{X}=\text{O}$, $\text{R}_1, \text{R}_2=\text{H}$)의 제조

제1의 제조방법

9M 황산 수용액 20ml에 글리코루릴 5.68g을 부가하여 70℃에서 30분동안 교반하였다. 이 반응 혼합물에 포름알데히드 7.0ml를 가하여 75℃에서 24시간동안 교반하였다.

그 후, 상기 반응 혼합물에 물 200ml를 가하여 희석시킨 다음, 아세톤 1.0 ℓ를 가하여 침전물을 형성하였다. 얻어진 침전물을 거르고 아세톤을 세척한 다음, 24시간동안 건조하였다.

상기 침전물을 물 200ml와 아세톤 800ml의 혼합용액에 부가한 다음, 5분동안 교반하였다. 침전물을 여과한 다음, 침전물을 물 200ml와 아세톤 600ml의 혼합용액에 부가하여 5분동안 교반하였다. 침전물을 여과하고 이를 아세톤으로 세척한 다음, 24시간동안 진공건조하였다.

상기 결과물을 물 100ml에 용해한 다음, 물에 녹지 않는 부분은 여과하여 제거하였다. 여액에 아세톤 1.0ℓ를 부가하여 침전물을 형성시켰다. 얻어진 침전물을 여과한 다음, 이를 물 50ml와 메탄올 50ml의 혼합용액으로 용해시켰다.

물과 메탄올의 혼합용액에 녹지 않는 부분을 여과해내 다음, 이를 아세톤으로 세척하여 24시간동안 진공건조하였다.

건조된 분말을 물에 용해시키고, 물에 용해되지 않는 부분은 적당량의 황산을 가하여 완전하게 용해시켰다. 얻어진 용액에, 용액 부피의 5%에 달하는 부피량의 테트라하이드로퓨란을 조심스럽게 가한 다음, 아세톤을 12시간동안 실온에서 증기 확산시켰다. 그리고 나서, 이를 6℃로 조절된 냉장고에 12시간동안 보관하면 무색 결정 형태인 쿠커비투[7]를 얻었다(수율: 20%).

제2의 제조방법

글리코루릴 5.68g에 포름알데히드 7.0ml를 부가하여 70℃에서 30분동안 교반하였다. 이 반응 용액에 12M 염산 수용액 1.0ml를 부가하고 나서 75℃에서 30분동안 교반하였다.

반응이 완결되면, 반응 용액이 굳어지면서 겔이 얻어졌다. 얻어진 겔을 물과 아세톤으로 세척한 다음, 방새 진공건조하였다. 얻어진 고체 화합물을 1M 황산 수용액 10ml를 가하여 80℃에서 12시간동안 교반하였다.

상기 반응 혼합물에 물 200ml를 가하여 희석하고, 아세톤 1.0ml를 가하여 침전물을 형성시켰다. 얻어진 침전물을 여과한 다음, 이 침전물을 물 200ml와 아세톤 600ml의 혼합용액에 가하여 5분동안 교반하였다. 침전물을 여과한 다음, 이를 아세톤으로 세척하여 24시간동안 진공건조하였다.

상기 결과물을 물 100ml에 용해한 다음, 물에 용해되지 않는 부분은 여과하고 여과된 용액에 아세톤 1.0ml를 가하여 침전물을 다시 형성시켰다. 아세톤을 이용하여 형성된 침전물을 여과한 다음, 이 침전물을 물 50ml와 메탄올 60ml의 혼합용액에 용해하였다. 물과 메탄올의 혼합용액에 용해되지 않는 부분을 여과하고 아세톤으로 세척하여 24시간동안 진공에서 건조하였다.

건조된 고체 분말을 물에 용해하고, 물에 용해되지 않는 부분은 적당량의 황산을 가하여 완전히 용해하였다. 이 용액에, 용액 부피의 5%에 해당하는 부피를 갖는 THF를 조심스럽게 가하고 아세톤을 12시간동안 실온에서 증기 확산시킨 다음, 6℃로 조절된 냉장고에서 12시간동안 보관하여 무색의 결정형태인 쿠커비투[7]를 얻었다(수율:20%).

제3의 제조방법

고압반응기에 글리코루릴 5.68g, 포름알데히드 10.0ml, 진한 염산 1.0ml를 혼합한 다음, 이를 115℃에서 12시간동안 반응시켰다.

상기 반응이 완결되면서 고체 분말이 형성되었다. 이 고체 분말을 물과 아세톤으로 세척한 다음, 이를 방새 진공건조하였다. 건조된 고체 화합물에 10M 황산 수용액 10ml를 가하여 80℃에서 12시간동안 교반하였다.

상기 반응 혼합물을 200ml의 물에 희석시킨 다음, 아세톤 1.0ℓ를 가하여 침전물을 형성시켰다. 얻어진 침전물을 여과하고 이 침전물을 물 200ml와 아세톤 800ml의 혼합용액에 가하고 5분동안 교반하였다.

얻어진 침전물을 여과한 다음, 침전물을 물 200ml와 아세톤 600ml에 가하고 5분동안 교반하였다. 생성된 침전물을 여과한 다음, 이를 아세톤으로 세척하여 24시간동안 진공건조하였다.

상기 결과물을 물 100ml에 용해한 다음, 물에 용해되지 않는 부분은 여과하였다. 얻어진 여액에 아세톤 1.0ℓ를 부가하여 침전물을 다시 형성시켰다. 형성된 침전물을 여과한 다음, 이 침전물을 물 50ml와 메탄올 60ml의 혼합용액에 용해하였다.

이후, 물과 메탄올의 혼합용액에 녹지 않는 부분은 여과한 다음, 이를 아세톤으로 세척하여 24시간동안 진공건조하였다.

건조된 고체 분말을 물에 용해하고, 물에 녹지 않는 부분은 적당량의 황산을 조심스럽게 부가하여 완전히 용해시켰다. 이 용액에, 용액 부피의 5%에 해당하는 부피를 갖는 THF를 조심스럽게 가한 다음, 아세톤을 2시간 실온에서 증기확산시킨 후 6℃로 조절된 냉장고에서 12시간동안 보관하여 무색 결정 상태의 상태인 쿠커비투[7]를 얻었다(수율: 20%).

^1H NMR($\text{D}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOD}/\text{D}_2\text{SO}_4$, 500MHz): δ 4.29(d, 14H, $J=15.5\text{Hz}$), 5.60(s, 14H), 5.91(d, 14H, $J=15.5\text{Hz}$)

^{13}C NMR($\text{D}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOD}/\text{D}_2\text{SO}_4$, 125MHz): δ 56.5, 75.2, 160.2

합성예 3. 화학식 1의 쿠커비투릴($n=8$, $X=\text{O}$, R_1 , $R_2=\text{H}$)의 제조

제1의 제조방법

반응 플라스크에 글리코루릴 5.68g과 9M 황산 수용액 20mL를 담고, 이를 70℃에서 30분동안 교반하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물에 포름알데히드 7.0mL를 부가하고 75℃에서 24시간동안 교반하였다.

상기 반응 혼합물에 물 100mL를 희석시킨 다음, 이 용액을 6℃ 내지 실온에서 12시간 내지 3일동안 보관하면 무색 결정 상태의 쿠커비투[8]를 얻었다(수율: 10%).

제2의 제조방법

반응 플라스크에 글리코루릴 5.68g과 포름알데히드 7.0mL를 담고, 이를 70℃에서 30분동안 교반하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물에 염산 1.0mL를 부가하고 75℃에서 30분동안 더 교반하였다.

반응이 완결되면 반응 용액이 굳어지면서 겔화되었다. 얻어진 겔을 물과 사아세톤으로 깨끗하게 세정한 다음, 밤새 진공건조하였다. 진공건조로 얻은 고체 분말에 11M 황산 수용액 10mL를 가하고 80℃에서 12시간동안 교반하였다.

상기 반응 혼합물에 물 100mL를 가하여 희석시킨 다음, 실온에서 12시간 내지 3일동안 보관하면 무색 결정 상태의 쿠커비투[8]를 얻었다(수율: 10%).

제3의 제조방법

고압반응기에 글리코루릴 5.68g, 포름알데히드 10.0mL, 진한 염산 1.0mL를 혼합한 다음, 이를 115℃에서 12시간동안 반응시켰다.

상기 반응이 완결되면서 고체 분말이 형성되었다. 이 고체 분말을 물과 아세톤으로 세척한 다음, 이를 밤새 진공건조하였다. 건조된 고체 화합물에 10M 황산 수용액 10mL를 가하여 80℃에서 12시간동안 교반하였다.

상기 반응 혼합물을 150mL의 물에 희석시킨 다음, 실온에서 12 시간 내지 3일동안 보관하면 무색 결정상태인 쿠커비투[8]를 얻었다(수율: 10%).

^1H NMR($\text{D}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOD}/\text{D}_2\text{SO}_4$, 500MHz): δ 4.28(d, 16H, $J=15.5\text{Hz}$), 5.60(s, 14H), 5.93(d, 16H, $J=15.5\text{Hz}$)

^{13}C NMR($\text{D}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOD}/\text{D}_2\text{SO}_4$, 125MHz): δ 57.6, 75.9, 160.5

상기 합성예 1-3에 따라 제조된 쿠커비투릴 유도체의 결정 구조는 X선 구조분석법을 이용하여 확인하였으며, 각각의 X선 결정 구조는 도 3-5에 나타난 바와 같다.

합성예 4. 화학식 1의 쿠커비투릴($n=6$, $X=\text{O}$, R_1 , $R_2=\text{H}$)의 제조

제1의 제조방법

반응 플라스크에 글리코루릴 5.68g과 9M 황산 수용액 20mL를 담고, 이를 70℃에서 30분동안 교반하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물에 포름알데히드 7.0mL를 부가하고 75℃에서 24시간동안 교반하였다.

상기 반응 혼합물에 물 200mL를 희석시킨 다음, 여기에 아세톤 1.0L를 부가하여 침전물을 형성시켰다. 얻어진 침전물을 여과한 다음, 이 침전물을 물 200mL와 아세톤 800mL의 혼합용액에 가하여 5분동안 교반하였다.

형성된 침전물을 여과한 다음, 이를 물 200mL와 아세톤 600mL의 혼합용액에 가하여 5분동안 교반하였다.

얻어진 침전물을 여과한 다음, 침전물을 물 200mL와 아세톤 600mL에 가하고 5분동안 교반하였다. 생성된 침전물을 여과한 다음, 이를 아세톤으로 세척하여 24시간동안 진공건조하였다.

상기 결과물을 물 100mL에 용해한 다음, 물에 용해되지 않는 부분은 여과한 다음, 이를 아세톤으로 세척하여 24시간동안 진공건조하여 무색 고체 상태인 쿠커비투[6]를 얻었다(수율: 50%).

제2의 제조방법

반응 플라스크에 글리코루릴 5.68g과 포름알데히드 7.0mL를 담고, 이를 70℃에서 30분동안 교반하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물에 염산 1.0mL를 부가하고 75℃에서 30분동안 더 교반하였다.

반응이 완결되면 반응 용액이 굳어지면서 겔화되었다. 얻어진 겔을 물과 사아세톤으로 깨끗하게 세정한 다음, 밤새 진공건조하였다. 진공건조로 얻은 고체 분말에 11M 황산 수용액 10mL를 가하고 80℃에서 12시간동안 교반하였다.

상기 반응 혼합물에 물 200mL를 가하여 희석시킨 다음, 아세톤 1.0L를 가하여 침전물을 형성시켰다. 얻어진 침전물을 여과한 다음, 침전물을 물 200mL와 아세톤 800mL의 혼합용액에 부가하고 5분동안 교반하였다.

얻어진 침전물을 여과한 다음, 침전물을 물 200ml와 아세톤 600ml에 가하고 5분동안 교반하였다. 생성된 침전물을 여과한 다음, 이를 아세톤으로 세척하여 24시간동안 진공건조하였다.

상기 결과물을 물 100ml에 용해한 다음, 물에 용해되지 않은 부분은 여과한 다음, 이를 아세톤으로 세척하여 24시간동안 진공건조하여 무색 고체 상태인 쿠커비투[6]릴을 얻었다(수율: 50%).

제5의 제조방법

고압반응기에 글리코루릴 5.68g, 포름알데히드 8.0ml, 진한 염산 1.0ml를 혼합한 다음, 이를 115℃에서 12시간동안 반응시켰다.

상기 반응이 완결되면서 고체 분말이 형성되었다. 이 고체 분말을 물과 아세톤으로 세척한 다음, 이를 방새 진공건조하였다. 건조된 고체 화합물에 10M 황산 수용액 10ml를 가하여 80℃에서 12시간동안 교반하였다.

상기 반응 혼합물을 200ml의 물에 희석시킨 다음, 아세톤 1.0l를 가하여 침전물을 형성시켰다. 얻어진 침전물을 여과하고 이 침전물을 물 200ml와 아세톤 800ml의 혼합용액에 가하고 5분동안 교반하였다.

얻어진 침전물을 여과한 다음, 침전물을 물 200ml와 아세톤 600ml에 가하고 5분동안 교반하였다. 생성된 침전물을 여과한 다음, 이를 아세톤으로 세척하여 24시간동안 진공건조하였다.

상기 결과물을 물 100ml에 용해한 다음, 물에 용해되지 않은 부분은 여과한 다음, 이를 아세톤으로 세척하여 24시간동안 진공건조하여 무색 고체 상태인 쿠커비투[6]릴을 얻었다(수율: 50%).

$^1\text{H-NMR}(\text{D}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOD}/\text{D}_2\text{SO}_4, 500\text{MHz}): \delta 4.31(\text{d}, 12\text{H}, J=15.5\text{Hz}), 5.59(\text{s}, 12\text{H}), 5.87(\text{d}, 12\text{H}, J=15.5\text{Hz})$

$^{13}\text{C-NMR}(\text{D}_2\text{O}/\text{CF}_3\text{COOD}/\text{D}_2\text{SO}_4, 125\text{MHz}): \delta 55.3, 74.2, 160.0$

합성에 5. 화학식 1의 쿠커비투릴($n=5$ 내지 20, $X=\text{O}$, $R_1, R_2=\text{H}$)의 제조

제1의 제조방법

9M 황산 수용액 20ml에 글리코루릴 5.68g을 부가하여 70℃에서 교반하였다. 이 반응 혼합물에 포름알데히드 7.0ml를 가하여 70~75℃에서 24시간동안 교반하였다.

그 후, 상기 반응 혼합물을 95~100℃로 올려서 12시간동안 더 교반하였다. 이어서, 이 반응 혼합물에 물 50ml를 가하여 희석시킨 다음, 아세톤 1.0l를 가하여 침전물을 형성하였다. 얻어진 침전물을 거르고 아세톤을 세척한 다음, 24시간동안 건조하여 n 이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물을 얻었다. 이 때 $n=5$ 인 쿠커비투릴 유도체는 15%, $n=6$ 인 쿠커비투릴 유도체는 50%, $n=7$ 인 쿠커비투릴 유도체는 20%, $n=8$ 인 쿠커비투릴 유도체는 10%, $n=9\sim 20$ 인 쿠커비투릴 유도체는 5%였다.

제2의 제조방법

글리코루릴 5.68g에 포름알데히드 8ml를 부가하여 75℃에서 20분동안 교반하였다.

그 후, 상기 반응 혼합물에 12M 염산 수용액 1ml를 부가하고, 70 내지 75℃의 온도에서 30분동안 교반하였다. 반응이 완결되면 반응용액이 굳어지면서 겔이 된다. 얻어진 겔을 물과 아세톤으로 세척한 다음, 이를 방새 진공건조하였다.

얻어진 고체 화합물에 11M의 황산 수용액 18ml를 부가한 다음, 80℃에서 12시간동안 교반하여 n 이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물을 얻었다. 이 때 $n=5$ 인 쿠커비투릴 유도체는 15%, $n=6$ 인 쿠커비투릴 유도체는 50%, $n=7$ 인 쿠커비투릴 유도체는 20%, $n=8$ 인 쿠커비투릴 유도체는 10%, $n=9\sim 20$ 인 쿠커비투릴 유도체는 5%였다.

제3의 제조방법

고압반응기에 글리코루릴 5.68g, 포름알데히드 10.0ml, 진한 염산 1.0ml를 혼합한 다음, 이를 115℃에서 12시간동안 반응시켰다.

상기 반응이 완결되면, 고체 분말이 형성되었다. 이 고체 분말을 물과 아세톤으로 세척한 다음, 이를 방새 진공건조하였다. 건조된 고체 화합물에 10M 황산 수용액 10ml를 가하여 80℃에서 12시간동안 교반하여 n 이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물을 얻었다. 이 때 $n=5$ 인 쿠커비투릴 유도체는 15%, $n=6$ 인 쿠커비투릴 유도체는 50%, $n=7$ 인 쿠커비투릴 유도체는 20%, $n=8$ 인 쿠커비투릴 유도체는 10%, $n=9\sim 20$ 인 쿠커비투릴 유도체는 5%였다.

상술한 합성에 1-5와 유사한 방법에 따라 하기 화합물들 즉,

$n=8$, $X=\text{O}$, $R_1=\text{메틸기}$, $R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$n=7$, $X=\text{O}$, $R_1=\text{메틸기}$, $R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$n=6$, $X=\text{O}$, $R_1=\text{프로필기}$, $R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$n=5$, $X=\text{O}$, $R_1=\text{이소프로필기}$, $R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$n=7$, $X=\text{O}$, $R_1=\text{부틸기}$, $R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$n=6$, $X=\text{O}$, $R_1=\text{이소부틸기}$, $R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$,

$n=9$, $X=\text{O}$, $R_1=\text{tert부틸기}$, $R_2=\text{수소인 쿠커비투릴 화합물}$.

n=6, X=O, R₁=페닐기, R₂=수소인 쿠커비투릴 화합물,

n=6, X=O, R₁=파리달기, R₂=수소인 쿠커비투릴 화합물,

n=8, X=O, R₁=수소, R₂=메틸기인 쿠커비투릴 화합물,

n=6, X=O, R₁=수소, R₂=프로필기인 쿠커비투릴 화합물,

n=6, X=O, R₁=수소, R₂=페닐기인 쿠커비투릴 화합물,

n=6, X=O, R₁=수소, R₂=트리클로로메틸기인 쿠커비투릴 화합물,

n=7, X=O, R₁=수소, R₂=트리플루오로메틸기인 쿠커비투릴 화합물,

n=6, X=O, R₁=수소, R₂=트리플루오로페닐기인 쿠커비투릴 화합물,

n=6, X=O, R₁=수소, R₂= α,α,α -트리플루오로톨루일기인 쿠커비투릴 화합물,

n=6, X=O, R₁=메틸기, R₂=메틸기인 쿠커비투릴 화합물,

n=6, X=O, R₁=메틸기, R₂=프로필기인 쿠커비투릴 화합물,

n=6, X=O, R₁=메틸기, R₂=페닐기인 쿠커비투릴 화합물,

n=6, X=O, R₁=메틸기, R₂=트리클로로메틸기인 쿠커비투릴 화합물,

n=6, X=O, R₁=메틸기, R₂=트리플루오로메틸기인 쿠커비투릴 화합물,

n=6, X=O, R₁=메틸기, R₂=파라플루오로페닐기인 쿠커비투릴 화합물,

n=6, X=O, R₁=메틸기, R₂= α,α,α -트리플루오로톨루일기인 쿠커비투릴 화합물을 합성하였다.

합성에 6. 화학식 1의 쿠커비투릴(n=5, X=S, R₁, R₂=H)의 제조

글리코루릴 대신 화합물 (A)(X=S)를 사용하는 것을 제외하고는, 합성에 1과 동일한 과정에 따라 실시하여 목적물을 합성하였다.

합성에 7. 화학식 1의 쿠커비투릴(n=7, X=S, R₁, R₂=H)의 제조

글리코루릴 대신 화합물 (A)(X=S)를 사용하는 것을 제외하고는, 합성에 2와 동일한 과정에 따라 실시하여 목적물을 합성하였다.

합성에 8. 화학식 1의 쿠커비투릴(n=8, X=S, R₁, R₂=H)의 제조

글리코루릴 대신 화합물 (A)(X=S)를 사용하는 것을 제외하고는, 합성에 3과 동일한 과정에 따라 실시하여 목적물을 합성하였다.

합성에 9. 화학식 1의 쿠커비투릴(n=6, X=S, R₁, R₂=H)의 제조

글리코루릴 대신 화합물 (A)(X=S)를 사용하는 것을 제외하고는, 합성에 4와 동일한 과정에 따라 실시하여 목적물을 합성하였다.

합성에 10. 화학식 1의 쿠커비투릴(n=5 내지 20, X=S, R₁, R₂=H)의 제조

글리코루릴 대신 화합물 (A)(X=S)를 사용하는 것을 제외하고는, 합성에 5와 동일한 과정에 따라 실시하여 목적물을 합성하였다.

한편, 상기 합성에 1-5에 따른 쿠커비투릴 유도체들의 유기염료 제거 효과를 살펴보기 위하여 하기 실험을 행하였다.

실시에 1

유기염료 디렉트 레드(Direct Red) 5B(시바-가이거(Ciba-Geigy사) 30mg을 물 150ml에 용해하여 유기염료 수용액을 준비하였다. 이 유기염료 수용액의 절반을 취한 다음, 여기에 쿠커비투[7]릴 150mg을 부가하여 30분동안 교반하였다.

형성된 침전물을 여과한 다음, 여액과 쿠커비투[7]릴로 처리하지 않은 용액에 대하여 각각의 자외선 분광 흡수 스펙트럼을 얻었다. 각각의 용액에 대하여 $\lambda_{max}=510nm$ 에서의 흡광세기를 측정하였다.

측정 결과, 쿠커비투[7]릴로 처리하지 않은 용액의 흡광세기는 1.43이고, 쿠커비투[7]릴로 처리한 용액의 흡광세기는 2.37×10^{-2} 이었다. 따라서 쿠커비투[7]릴이 염료를 제거한 정도를 정량화하여 나타낸 R은 1.7%였다.

$$R = \frac{(\text{쿠커비투[7]릴로 처리한 후의 염료 용액의 흡광세기}) \times 100}{(\text{쿠커비투[7]릴로 처리하기 이전의 염료 용액의 흡광세기})}$$

또한, 위와 동일한 방법에 따라 실시하되, 사용된 염료의 종류만을 달리하여 각각의 자외선 분광 흡수 스펙트럼을 얻었다. 그 결과는 표 1에 나타내었다. 사용된 염료는 각각 리액티브 블루(Reactive Blue) HE-G(경인 Co.), 디렉트 솔로페닐 바이올렛(Direct Solophenyl Violet) 4BL(시바-가이거사), 리액티브 네비 블루 에이취-이-알 150(Reactive Navy Blue HE-R 150)(경인 Co.), 디스퍼스 옐로우 이-3(Disperse Yellow E-3)(LG Co.), 디스퍼스 티/큐 블루 에스-지엘(Disperse T/Q Blue S-GL)(LG Co.), 오렌지 티지엘(Orange TGL)(시바-가이거사)이었다.

[표 1]

영료	제조회사	λ_{\max} (nm)	처리 전 흡광세기	처리 후 흡광세기	R (%)
Direct Red 5B	시바-가이키	510	1.43	2.37×10^{-2}	1.7
Reactive Blue HE-G	경인	626	1.13	3.93×10^{-2}	0.3
		662	1.18	3.77×10^{-3}	
Direct Solophenyl Violet 4BL	시바-가이키	546	0.779	9.74×10^{-3}	1.3
Reactive Navy Blue HE-R 150	경인	609	0.262	1.57×10^{-3}	0.6
Disperse Yellow E-3	LG	429	0.774	2.33×10^{-2}	3.0
Disperse T/Q Blue S-GL 200	LG	776	0.386	3.25×10^{-3}	0.8
Orange TGL	시바-가이키	419	0.161	8.69×10^{-3}	5.4

실시예 2

쿠커비투[7]릴 150mg 대신 쿠커비투[7]릴 80mg과 쿠커비투[8]릴 70mg의 혼합물을 사용한 것을 제외하고는, 유기염료 디렉트 레드(Direct Red) 5B(시바-가이키사)를 사용한 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 쿠커비투[7]릴과 쿠커비투[8]릴의 혼합물로 처리 및 처리하지 않은 용액에 대하여 각각의 자외선 분광 흡수 스펙트럼을 얻었다. 각각의 용액에 대하여 $\lambda_{\max}=510\text{nm}$ 에서의 흡광세기를 측정하였다.

측정 결과, 쿠커비투[7]릴과 쿠커비투[8]릴의 혼합물로 처리하지 않은 용액의 흡광세기는 1.43 이고, 쿠커비투[7]릴과 쿠커비투[8]릴의 혼합물로 처리한 용액의 흡광세기는 2.02×10^{-2} 이었다. 따라서 R은 1.4%였다.

위와 동일한 방법에 따라 실시하되, 사용된 염료의 종류만을 달리하여 각각의 자외선 분광 흡수 스펙트럼을 얻었다. 그 결과는 표 2에 나타내었다. 사용된 염료는 실시예 1과 동일하다.

[표 2]

영료	제조회사	λ_{\max} (nm)	처리 전 흡광세기	처리 후 흡광세기	R (%)
Direct Red 5B	시바-가이키	510	1.43	2.02×10^{-2}	1.4
Reactive Blue HE-G	경인	626	1.13	3.89×10^{-3}	0.3
		662	1.18	3.86×10^{-3}	
Direct Solophenyl Violet 4BL	시바-가이키	546	0.779	9.11×10^{-3}	1.2
Reactive Navy Blue HE-R 150	경인	609	0.262	1.48×10^{-3}	0.6
Disperse Yellow E-3	LG	429	0.774	2.35×10^{-2}	3.0
Disperse T/Q Blue S-GL 200	LG	776	0.386	3.27×10^{-3}	0.8
Orange TGL	시바-가이키	419	0.161	8.78×10^{-3}	5.5

실시예 3

쿠커비투[7]릴 대신 합성에 5에 따라 제조된 n이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물을 사용한 것을 제외하고는, 유기염료 디렉트 레드(Direct Red) 5B(시바-가이키사)를 사용한 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 n이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물로 처리한 용액과 n이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물로 처리하지 않은 용액에 대하여 각각의 자외선 분광 흡수 스펙트럼을 얻었다. 각각의 용액에 대하여 $\lambda_{\max}=510\text{nm}$ 에서의 흡광세기를 측정하였다.

측정 결과, 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물로 처리하지 않은 용액의 흡광세기는 1.43이고, 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물로 처리한 용액의 흡광세기는 2.75×10^{-2} 이었다. 따라서 R은 1.9%였다.

위와 동일한 방법에 따라 실시하되, 사용된 염료의 종류만을 달리하여 각각의 자외선 분광 흡수 스펙트럼을 얻었고, 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다. 이 때 사용된 염료는 실시예 1과 동일하다.

[표 3]

영료	제조회사	λ_{\max} (nm)	처리 전 흡광세기	처리 후 흡광세기	R (%)
Direct Red 5B	시바-가이키	510	1.43	2.75×10^{-2}	1.9
Reactive Blue HE-G	경인	626	1.13	3.90×10^{-3}	0.3
		662	1.18	3.80×10^{-3}	

Direct Solophenyl	시바-가이키	546	0.779	9.24×10^{-3}	1.2
Reactive Navy Blue HE-R 150	경인	609	0.262	1.31×10^{-3}	0.5
Disperse Yellow E-3	LG	429	0.774	2.18×10^{-2}	2.8
Disperse T/Q Blue S-GL 200	LG	776	0.386	3.47×10^{-3}	0.9
Orange TGL	시바-가이키	419	0.161	7.22×10^{-3}	4.5

이와 같이, 상기 실시예 1-2로부터, 합성에 1-3에 따른 쿠커비투릴 유도체들은 물에 녹아있는 각종 유기염료를 제거하는 효과가 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

또한, 상기 실시예 3으로부터, 합성에 5에 따라 제조된 n이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물은 물에 녹아있는 각종 유기염료를 제거하는 효과에 있어서, 합성에 1-3에 따른 쿠커비투릴 유도체들과 거의 동등한 수준을 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 이러한 사실로부터 합성에 5에 따라 제조된 n이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물은, 각각의 쿠커비투릴 유도체들로 분리하지 않더라도 유기염료 제거 효과가 우수하기 때문에 합성에 1-3에 따른 쿠커비투릴 유도체를 사용한 경우와 비교하여 유기 염료 처리 비용을 줄일 수 있었다.

•한편, 상기 합성에 1-10에 따른 쿠커비투릴 유도체들은 큰 동공을 가지고 있어 유기 화합물들과 효과적으로 내포착물을 이룰 수 있음을 살펴보기 위하여 하기 실험을 행하였다. ◦

실시예 4.

◦2,6-비스(4,5-디히드로-1H-이미다졸-2-일)나프탈렌 디히드로클로라이드 5.80 mg과 쿠커비투[8]릴 5.0 mg을 물에 녹이면 이들의 2:1 호스트-게스트 복합체가 정량적으로 형성된 것을 핵 자기 공명 스펙트럼으로 확인하였다.

◦ ^1H NMR(D_2O , 500MHz): δ 4.21(d, 16H, J=15.5Hz), 4.37-4.41(m, 16H), 5.51 (s, 16H), 5.75(d, 16H, J=15.5Hz), 6.91(d, 4H, J=8.6Hz), 7.24(s, 4H), 7.38(d, 2H, 8.6Hz)

◦실시예 5.

◦사이클렌 테트라히드로클로라이드(1,4,7,10-테트라아자시클로데칸 테트라히드로클로라이드) 120.0 mg과 쿠커비투[8]릴 100.0 mg을 물에 녹이고, 가열한 후 방치하면 쿠커비투[8]릴 동공에 사이클렌 테트라히드로클로라이드가 1 분자 내포된 내포화합물이 무색 투명한 결정으로 생성되었다.

◦ ^1H NMR(D_2O , 500MHz): δ 2.67(s, 16H), 4.33(d, 16H, J=15.5Hz), 5.64(s, 16H), 5.84(d, 16H, J=15.5Hz)

실시예 6.

◦사이클람 테트라히드로클로라이드(1,4,8,11-테트라아자시클로데칸 테트라히드로클로라이드) 13.0 mg과 쿠커비투[8]릴 10.0 mg을 물에 녹이고, 가열한 후 방치하면 사이클렌 테트라히드로클로라이드가 내포된 무색 투명한 결정이 생성되었다.

◦ ^1H NMR(D_2O , 500MHz): δ 1.76(m, 4H), 2.41(s, 8H), 2.63(m, 8H), 4.30(d, 16H, J=15.5Hz), 5.58(s, 16H), 5.81(d, 16H, J=15.5Hz)

◦실시예 7.

◦1-아미노아다만탄인 히드로클로라이드 24.2 mg과 쿠커비투[7]릴 50.0 mg을 물에 녹이고, 이 용액에 메탄올을 가하여 1-아미노아다만탄인 히드로클로라이드가 쿠커비투[7]릴에 내포된 흰 침전을 얻었다.

◦ ^1H NMR(D_2O , 500MHz): δ 1.00(d, 3H), 1.26(s, 6H), 1.30(d, 3H), 1.56 (s, 3H), 4.35(dd, 14H, J=36.7Hz), 5.65(s, 14H), 5.88(d, 16H, J=15.5Hz)

◦실시예 8.

◦2,6-비스(4,5-디히드로-1H-이미다졸-2-일)나프탈렌 디히드로 클로라이드 4.35 mg과 쿠커비투[7]릴 5.0 mg을 물에 녹여 이들의 1:1 호스트-게스트 복합체가 형성된 것을 핵 자기 공명 스펙트럼으로 확인하였다.

◦ ^1H NMR(D_2O , 500MHz): δ 4.21(d, 14H, J=15.5Hz), 4.35(s, 8H), 5.49(s, 14H), 5.72(d, 14H, J=15.5Hz), 6.91(d, 4H, J=8.6Hz), 7.24(d, 2H, J=8.2Hz), 7.60(s, 2H), 7.60(d, 2H, J=8.2Hz)

상기한 실시예 4-8는 합성에 1-10에 따른 쿠커비투릴 유도체들을 위와 같은 유기물질 그리고 플러렌과 같은 다른 여러 유기물질들을 추출, 분리, 정제하는데 유용하게 쓸 수 있음을 보여준다.

•한편, 상기 합성에 1-10에 따른 쿠커비투릴 유도체들의 공동 입구에 루이스 염기 원자들이 위치하고 있어서 특히 양전하를 띤 금속 이온이나 다른 유기이온들과 효과적으로 착물을 이룰 수 있다. 이를 이용하여 쿠커비투릴 유도체를 이용한 금속 양이온 혹은 암모늄 이온 센서로서의 응용 가능성을 살펴보기 위하여 하기 실험을 행하였다.

◦실시예 9.

◦중유수와 포름산을 부피비 1:1 용액을 준비하여 쿠커비투[5]릴을 1.0 mM 농도로 만들고, 암모늄 이온과 리튬, 나트륨, 칼륨의 알칼리 금속 양이온들의 수용액을 20.0 mM로 준비하였다. 마이크로칼(MicroCal)사의 브이피-아이티씨(VP-ITC) 모델의 마이크로칼로리미터를 이용하여 결합 상수를 측정하였다. 그 결과 쿠커비투[5]릴은 암모늄 이온과 $5.4 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, 리튬 양이온과 3.3×10^2

⁻¹ 나트륨 양이온과 $4.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, 칼륨 양이온과 $2.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ 의 결합 상수로 결합하였다. 이와 같이 쿠커비투[5]릴은 알칼리 금속 이온들과 선택적으로 결합하며, 암모늄 이온에 대해서도 결합을 잘 하므로 이들 이온의 센서 물질로의 쓰일 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

상기 합성에 1-5에 따른 쿠커비투릴 유도체들이 약물을 효과적으로 수송할 수 있음을 살펴보기 위하여 항암제인 시스플라틴(cisplatin)을 이용, 하기 실험을 행하였다.

• 실시예 10.

• 시스-디클로로에틸렌디아민백금(II) 2.0 mg과 쿠커비투[8]릴 2.0 mg을 물에 녹여 이들의 2:1 복합체가 형성된 것을 핵 자기 공명 스펙트럼으로 확인하였다.

• ¹H NMR(D₂O, 500MHz): δ 2.63(m, 16H), 4.26-4.29(m, 16H), 5.56-5.65(m, 16H), 5.81-5.87(m, 16H)

• 상기 합성에 1-5에 따른 쿠커비투릴 유도체들이 아미노산과 핵산의 염기를 효과적으로 인지할 수 있음을 살펴보기 위하여 하기 실험을 행하였다.

• 실시예 11.

• 농도가 5.0 mM인 메틸 바이올로젠 디클로라이드의 D₂O용액과 5.0 mM인 티로신의 D₂O용액을 준비한다. 각 용액 0.25 mL와 쿠커비투[8]릴 2.1 mg을 혼합한 후 가열하면서 모두 녹이면 노란색 용액으로 변하였다. 핵자기 공명 스펙트럼으로 메틸 바이올로젠, 티로신, 쿠커비투[8]릴의 1:1:1 복합체가 형성된 것을 확인하였다.

• ¹H NMR(D₂O, 500MHz): δ 2.84(broad m, 2H), 4.10(broad t, 1H), 4.29(d, 16H, J=15.5Hz), 4.63(s, 6H), 5.59(s, 16H), 5.83(d, 16H, J=15.5Hz), 6.22 (broad s, 2H), 6.77(broad d, 2H), 7.37(broad d, 4H), 8.84(d, 4H, J=6.0Hz)

• 실시예 12

• 농도가 5.0 mM인 메틸 바이올로젠 디클로라이드의 D₂O용액과 5.0 mM인 트립토판의 D₂O용액을 준비한다. 각 용액 0.25 mL와 쿠커비투[8]릴 2.1 mg을 혼합한 후 가열하면서 모두 녹이면 붉은색 용액으로 변하였다. 핵자기 공명 스펙트럼으로 메틸 바이올로젠, 트립토판, 쿠커비투[8]릴의 1:1:1 복합체가 형성된 것을 확인하였다.

• ¹H NMR(D₂O, 500MHz): δ 3.30(broad m, 2H), 4.28(d, 16H, J=15.5Hz), 4.57 (s, 6H), 5.57(s, 16H), 5.81(d, 16H, J=15.5Hz), 6.16(broad s, 1H), 6.22(broad s, 1H), 6.40(broad s, 1H), 6.82(broad s, 1H), 7.01(broad s, 4H), 7.21(broad s, 1H), 8.64(broad s, 4H)

• 실시예 13.

• 농도가 5.0 mM인 메틸 바이올로젠 디클로라이드의 D₂O 용액과 5.0 mM인 티민의 D₂O용액을 준비한다. 각 용액 0.25 mL와 쿠커비투[8]릴 2.1 mg을 혼합한 후 가열하면서 모두 녹이면 노란색 용액으로 변하였다. 핵자기 공명 스펙트럼으로 메틸 바이올로젠, 티민, 쿠커비투[8]릴의 1:1:1 복합체가 형성된 것을 확인하였다.

• ¹H NMR(D₂O, 500MHz): δ 1.67(s, 3H), 4.24(d, 16H, J=15.5Hz), 4.55(s, 6H), 5.55(s, 16H), 5.77(d, 16H, J=15.5Hz), 7.19(s, 1H), 7.55(broad s, 4H), 8.76(broad s, 4H)

상기 실시예 11-13은 상기 합성에 1-5에 따른 쿠커비투릴 유도체들이 방향족 결가지를 가지고 있는 아미노산과 티민 같은 특정한 핵산의 염기만을 선택적으로 인지할 수 있음을 보여주며 이를 이용하여 이들의 선택적으로 분리하는 공정을 개발하거나, 이들을 선택적으로 인지하는 센서를 개발할 수 있다

상기 합성에 1-5에 따른 쿠커비투릴 유도체들이 농약, 향료등의 첨가제로 쓰일 수 있음을 보이기 위하여 다음과 같은 실험을 행하였다.

실시예 14.

• 제초제인 메틸 바이올로젠 디클로라이드(일명: 파라콕(paraquat)) 농도가 5.0 mM D₂O 용액에 쿠커비투[8]릴을 첨가하여 이들의 1:1 복합체가 형성된 것을 핵 자기 공명 스펙트럼으로 확인하였다.

• ¹H NMR(D₂O, 500MHz): δ 4.24(d, 16H, J=15.5Hz), 4.74(s, 6H), 5.55(s, 16H), 5.78(d, 16H, J=15.5Hz), 7.68(broad, 4H), 8.78(broad, 4H)

실시예 14로부터 쿠커비투릴 유도체들을 농약, 향료 등을 서서히 방출하는 목적에 사용할 수 있음을 보여 주며 따라서 농약, 화장품, 향기나는 종이나 직물 제조시 첨가제로 사용할 수 있음을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체는 X가 O인 경우, 암모늄 염, 알칼리 금속이온이 존재 할 때 중성 pH 상태에서 물에 녹으며, 특정 pH에서 유기염료와 공침 하는 성질을 가지고 있다. 그리고 X가 S, NH이거나, R₁ 또는 R₂

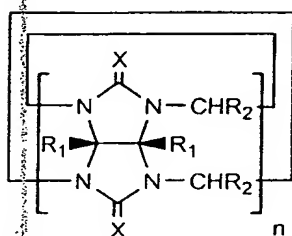
가 프로필 또는 그 보다 긴 사슬의 공지된 알킬기인 경우에는 유기용매에 용해되는 성질을 가지고 있어 다른 쿠커비투릴 유도체에 비하여 응용범위가 넓다. 또한 다양한 종류와 크기를 갖는 화합물을 내부 동공에 포집할 수 있을 뿐만 아니라, 이 화합물들은 공동 입구에 루이스 염기 원자들이 위치하고 있어서 특히 금속 이온, 유기 금속 이온, 양전하를 띤 유기 화합물들과 착물을 효과적으로 이룰 수 있다. 상술한 바와 같은 특징으로 말미암아 본 발명의 쿠커비투릴 유도체는 그 응용분야가 매우 광범위하다. 또한, 본 발명에 따른 쿠커비투릴 유도체의 제조방법은 합성하기가 용이하므로 공업적으로 대량생산이 가능하다. 그리고 이 제조방법에 따르면, n 이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체를 각각 분리해낼 수 있을 뿐만 아니라, n 이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들중에서 선택된 2 이상의 쿠커비투릴 유도체를 함유하고 있는 혼합물을 얻을 수 있다. 이러한 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물은 폐수중의 유기염료 제거, 물속에 녹아 있는 중금속의 제거, 방사선 폐기물내의 방사선 동위원소의 제거, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소 산화물, 황산화물 등과 같은 대기오염물질의 포집 및 제거, 약취 제거, 축산 폐수 및 제철소 폐수의 탈취 및 탈색, 암모늄 이온, 유기아민류 또는 아미노산과 그 유도체, 핵산염기를 인지하는 센서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 인지하는 데 사용되는 센서, 고분자 첨가제, 화장품 첨가제, 향기가 나는 종이류나 직물류를 제조할 때의 첨가제, 농약의 첨가제, 의약품제조시 첨가제, 약물 운반체, 풀러렌 및 카보레인 화합물의 분리 및 정제, 크로마토그래피용 컬럼 충전제, 기체 분리막의 첨가제, 각종 화학반응의 촉매, 등에 응용가능하다. 따라서, 도1에 제시한 세가지 방법중 어느 한가지로 제조된 쿠커비투릴 유도체들의 혼합물을 그대로 사용하면, 각각의 쿠커비투릴 유도체로 분리하는 과정을 거치지 않아도 무방하므로 경제적인 면에서 매우 유리하므로 공업적으로 매우 유용하다.

(5) 청구의 범위

청구항 1.

화학식 1로 표시되는 쿠커비투릴 유도체:

<화학식 1>



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고,

R_1 과 R_2 는 서로에 관계없이 수소, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알키닐기, C1-C30의 알킬티오기, C1-C30의 알킬카르복실기, C1-C30의 하이드록시알킬기, C1-C30의 알킬실릴기, C1-C30의 알콕시기, C1-C30의 할로알킬기, 니트로기, C1-C30의 알킬아민기, 아민기, C1-C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기 또는 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기, 비치환된 또는 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n 은 4 내지 20의 정수이고,

단, $n=6$ 일 때, $R_1=H$, $R_2=H$, X가 O인 경우와, $n=5$ 일 때, $R_1=CH_3$, $R_2=H$, X가 O인 경우는 제외된다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 R_1 이 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 터트-부틸기, 페닐기 또는 피리딜기이고,

R_2 가 수소, 메틸기, 프로필기, 페닐기, 트리클로로메틸기, 트리플루오로메틸기, 파라플루오로페닐기 또는 α, α, α -트리플루오로톨루일기인 것을 특징으로 하는 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 R_1 이 수소이고,

R_2 가 메틸기, 에틸기, 프로필기, 페닐기, 트리클로로메틸기, 트리플루오로메틸기, 파라플루오로페닐기 또는 α, α, α -트리플루오로톨루일(α, α, α -trifluorotolyl)기인 것을 특징으로 하는 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 R_1 이 메틸기이고,

R_2 가 메틸기, 에틸기, 프로필기, 페닐기, 트리클로로메틸기, 트리플루오로메틸기, 파라플루오로페닐기 또는 α, α, α -트리플루오로톨루일기인 것을 특징으로 하는 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체.

청구항 5.

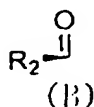
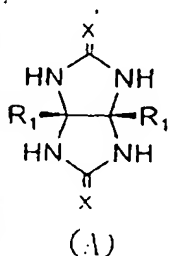
제1항에 있어서, X가 O인 경우, 상기 R_1 과 R_2 가 모두 수소이고, n 이 5 또는 7 내지 20이거나,

또는 X는 NH 또는 S인 경우, 상기 R_1 과 R_2 가 모두 수소이고, n 이 5 내지 20인 것을 특징으로 하는 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체.

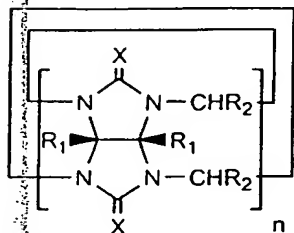
청구항 6.

(a-1) 화합물 (A)에, 이 화합물 (A) 1몰을 기준으로 하여 3 내지 7몰의 산을 부가하여 혼합한 다음, 여기에 2 내지 20몰의 알킬 알데히드 (B)를 부가하여, 70 내지 95℃에서 교반하는 단계; 및

(b-1) 상기 반응 결과물을 95 내지 105℃에서 교반하여 반응을 완결시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 쿠커비투릴 유도체의 제조방법.



< 화학식 1 >



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고,

R₁과 R₂는 서로에 관계없이 수소, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알키닐기, C1-C30의 알킬티오기, C1-C30의 알킬카르복실기, C1-C30의 하이드록시알킬기, C1-C30의 알킬실릴기, C1-C30의 알콕시기, C1-C30의 할로알킬기, 니트로기, C1-C30의 알킬아민기, 아민기, C1-C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기 또는 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기, 비치환된 또는 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n은 4 내지 20의 정수이다.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 (b-1) 단계의 반응 결과물은,

n이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들중에서 선택된 2개 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제6항에 있어서, 상기 (b-1) 단계의 반응 결과물은,

n=5인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 5~30%, n=6인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 30~70%, n=7인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 5~30%, n=8인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 2~15 %, n=9~20인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 1~10 %인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제6항에 있어서, (c-1) 상기 (b-1) 단계의 반응 결과물을 물을 이용하여 재결정하여 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=8)를 얻는 단계;

(d-1) 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=8)를 분리해낸 (c-1) 단계의 결과물에 물과 아세톤을 부가하여 희석시킨 다음, 이를 여과하여 침전물을 얻고, 이 침전물은 후속의 (e-1) 단계에서 처리되고, 얻어진 여액으로부터 용매를 제거하여 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=9~20)를 얻는 단계; 및

(e-1) 상기 (d-1) 단계의 여과로 얻어진 침전물을 물로 용해시켜 수용성 성분으로부터 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=5 및 7)을 얻고, 물에 불용성 성분으로부터 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=6)을 얻는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 (e-1) 단계에서 얻은 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=5 및 7)를 물과 메탄올의 혼합용매를 이용하여 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=5)와 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=7)로 분리하는 것을 특징으로 하는 방법.

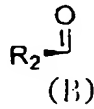
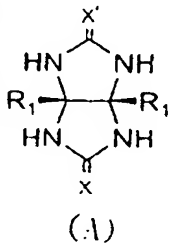
청구항 11.

제6항에 있어서, 상기 (a-1) 단계의 산이, 염산, 황산, 인산, 아세트산 및 질산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며, 물이나 유기용매에 희석된 형태로 사용하며, 희석된 산 용액의 농도가 1 내지 12M인 것을 특징으로 하는 방법.

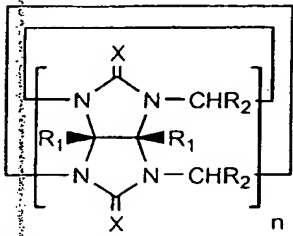
청구항 12.

(a-2) 화합물 (A)에, 이 화합물 (A) 1몰을 기준으로 하여 0.1 내지 1몰의 산을 부가하여 혼합한 다음, 여기에 2 내지 20몰의 알킬알데히드 (B)를 부가하여 70 내지 85℃에서 반응시켜 겔 상태의 중간체를 얻는 단계; 및

(b-2) 상기 겔 상태의 중간체를 건조한 다음, 여기에 상기 중간체 1몰을 기준으로 하여 3 내지 7몰의 산을 부가하여 70 내지 105℃에서 교반하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 쿠커비투릴 유도체의 제조방법.



<화학식 1>



상기식중, X는 O, S 또는 NH이고,

R₁과 R₂는 서로에 관계없이 수소, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알키닐기, C1-C30의 알킬티오기, C1-C30의 알킬카르복실기, C1-C30의 하이드록시알킬기, C1-C30의 알킬실릴기, C1-C30의 알콕시기, C1-C30의 할로알킬기, 니트로기, C1-C30의 알킬아민기, 아민기, C1-C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기 또는 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기, 비치환된 또는 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 15의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n은 4 내지 20의 정수이다.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 (b-2) 단계의 반응 결과물은,

n이 5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들중에서 선택된 2개 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제12항에 있어서, 상기 (b-2) 단계의 반응 결과물은,

n=5인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 5~30%, n=6인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 30~70%, n=7인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 5~30%, n=8인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 2~15%, n=9~20인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 1~10%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제12항에 있어서, (c-2) 상기 (b-2) 단계의 반응 결과물을 물과 아세톤을 이용하여 재결정하여 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=8)를 얻는 단계;

(d-2) 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=8)를 분리해낸 (c-2) 단계의 결과물에 물과 아세톤을 부가하여 희석시킨 다음, 이를 여과하여 침전물을 얻고, 이 침전물은 후속의 (e-2) 단계에서 처리되고, 얻어진 여액으로부터 용매를 제거하여 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=9~20)를 얻는 단계; 및

(e-2) 상기 (d-2) 단계의 여과로 얻어진 침전물을 물로 용해시켜 수용성 성분으로부터 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=5 및 7)을 얻고, 물에 불용성 성분으로부터 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=6)을 얻는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 (e-2) 단계에서 얻은 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=5 및 7)를 물과 메탄올의 혼합용매를 이용하여 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=5)와 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=7)로 분리하는 것을 특징으로 하는 방법.

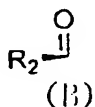
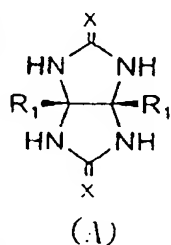
청구항 17.

제12항에 있어서, 상기 (a-2) 및 (b-2) 단계의 산이, 염산, 황산, 인산, 아세트산 및 질산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며, 물이나 유기용매에 희석된 형태로 사용하며, 희석된 산 용액의 농도가 1 내지 12M인 것을 특징으로 하는 방법.

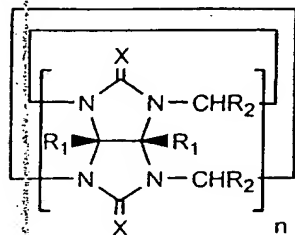
청구항 18.

(a-3) 고압반응기에 화합물 (A), 이 화합물 (A) 1몰을 기준으로 하여 0.1 내지 1몰의 산 및 2 내지 20몰의 알킬알데히드 (B)를 부가하여 혼합한 다음, 이를 80 내지 130℃에서 반응시켜 분말 상태의 올리고머를 얻는 단계; 및

(b-3) 상기 올리고머에, 이 올리고머 1몰을 기준으로 하여 3 내지 7몰의 산을 부가하여 70 내지 105℃에서 교반하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 1로 표시되는 쿠커비투릴 유도체의 제조방법.



< 화학식 1 >



상기 식중, X는 O, S 또는 NH이고,

R₁과 R₂는 서로에 관계없이 수소, C1-C30의 알킬기, C1-C30의 알케닐기, C1-C30의 알키닐기, C1-C30의 알킬티오기, C1-C30의 알킬카르복실기, C1-C30의 하이드록시알킬기, C1-C30의 알킬실릴기, C1-C30의 알콕시기, C1-C30의 할로알킬기, 니트로기, C1-C30의 알킬아민기, 아민기, C1-C30의 아미노알킬기, 비치환된 C5-C30의 사이클로알킬기 또는 헤테로원자를 갖고 있는 C4-C30의 사이클로알킬기, 비치환된 또는 헤테로원자를 가지고 있는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

n은 4 내지 20의 정수이다.

청구항 19.

제 8항에 있어서, 상기 (b-3) 단계의 반응 결과물은,

n=5 내지 20인 쿠커비투릴 유도체들중에서 선택된 2개 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20.

제 8항에 있어서, 상기 (b-3)의 반응 결과물은,

n=5인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 5~30%, n=6인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 30~70%, n=7인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 5~30%, n=8인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 2~15%, n=9~20인 쿠커비투릴 유도체의 수율이 1~10% 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21.

제 8항에 있어서, (c-3) 상기 (b-3) 단계의 반응 결과물을 물과 아세톤을 이용하여 재결정하여 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=8)를 얻는 단계; 및

(d-3) 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=8)를 분리해낸 (c-3) 단계의 결과물에 물과 아세톤을 부가하여 희석시킨 다음, 이를 여과하여 침전물을 얻고, 이 침전물은 후속의 (e-3) 단계에서 처리되고, 얻어진 여액으로부터 용매를 제거하여 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=9~20)를 얻는 단계; 및

(e-3) 상기 (d-3) 단계의 여과로 얻어진 침전물을 물로 용해시켜 수용성 성분으로부터 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=5 및 7)을 얻고, 물에 불용성 성분으로부터 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=6)을 얻는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22.

제 1항에 있어서, 상기 (e-3) 단계에서 얻은 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(n=5 및 7)를 물과 메탄올의 혼합용매를 이용하여 각각의 화합물로 분리하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23.

제 8항에 있어서, 상기 (a-3) 단계에서 고압 반응기내의 전체압력이 15 내지 100psi인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 24.

제 8항에 있어서, 상기 (a-3) 및 (b-3) 단계의 산이, 염산, 황산, 인산, 아세트산 및 질산으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이며, 물이나 유기용매에 희석된 형태로 사용하여, 희석된 산 용액의 농도가 1 내지 12M인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 25.

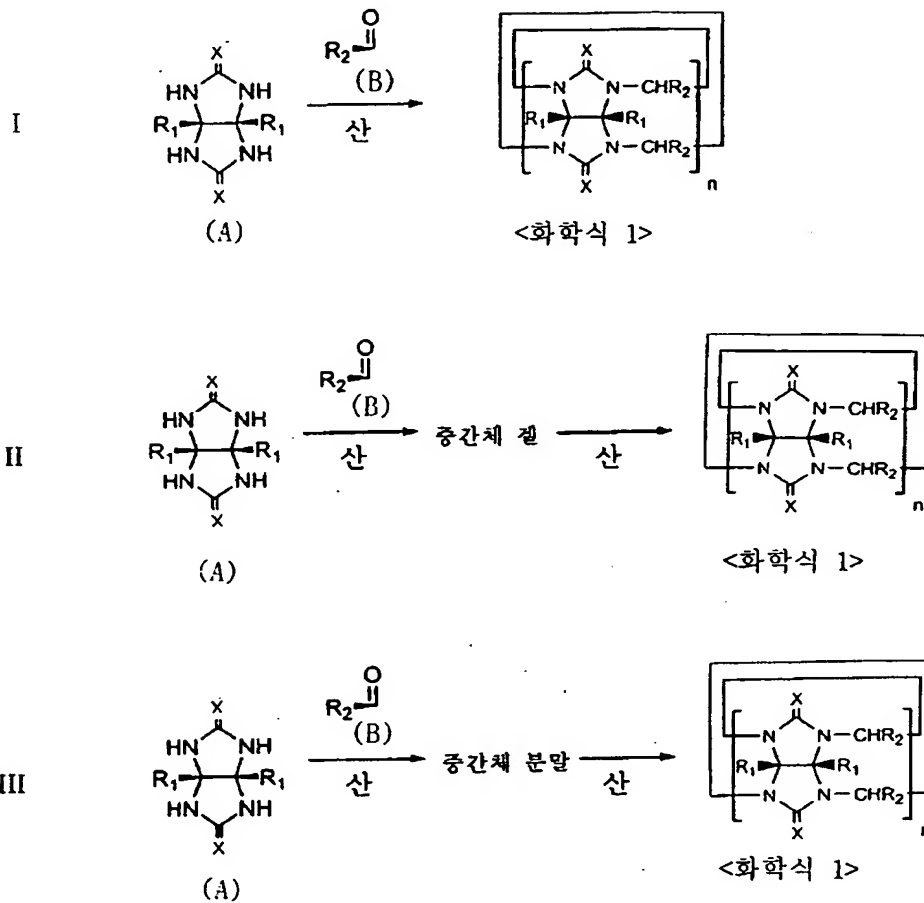
제 24항 내지 제24항중 어느 한 항에 따른 쿠커비투릴 유도체를 폐수중의 유기영양 제거, 물속에 녹아 있는 중금속의 제거, 방사선 폐기물내의 방사선 동위원소의 제거, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소산화물, 황산화물 등과 같은 대기오염물질의 포집 및 제거, 약취 제거, 축산 폐수 및 제철소 폐수의 탈취 및 탈색, 암모늄 이온, 유기아민류 또는 아미노산과 그 유도체, 핵산염기를 인지하는 센서, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 인지하는 데 사용되는 센서, 고분자 첨가제, 화장품 첨가제, 향기가 나는 종이류나 직물류를 제조할 때의 첨가제, 농약의 첨가제, 의약품 제조시 첨가제, 약물 운반체, 플러렌 및 카보레인 화합물의 분리 및 정제, 크로마토그래피용 컬럼 충전제, 기체 분리막의 첨가제 또는 각종 화학반응의 촉매에 이용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 26.

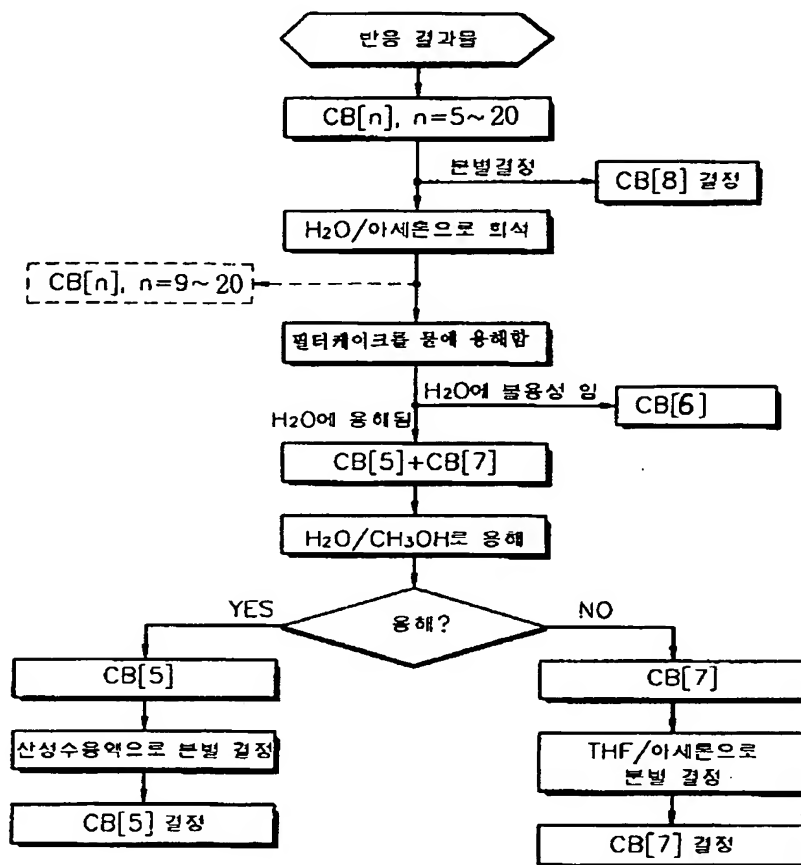
제25항에 있어서, 상기 쿠커비투릴 유도체가, 상기 (b-1) (b-2), (b-3) 과정에서 얻어진 쿠커비투릴 혼합물을 더 이상 분리정제 하지 않고 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

도면

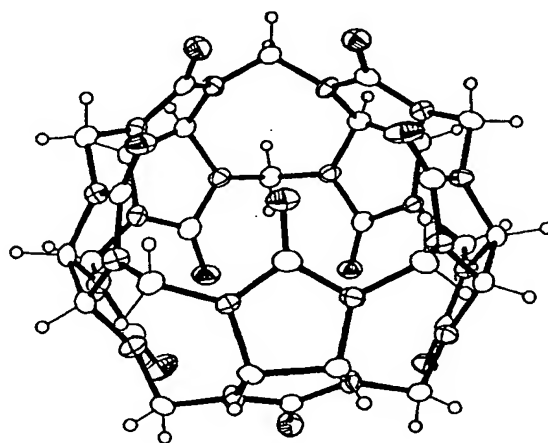
도면 1



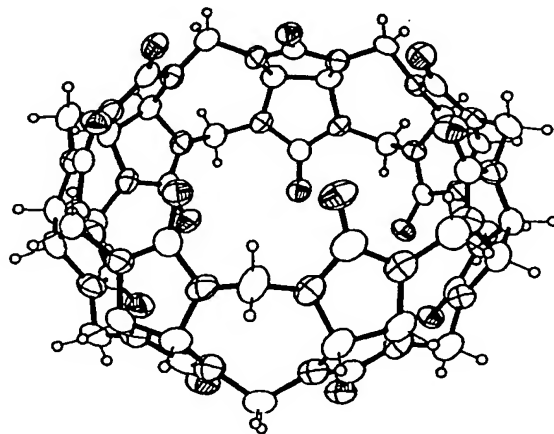
도면 2



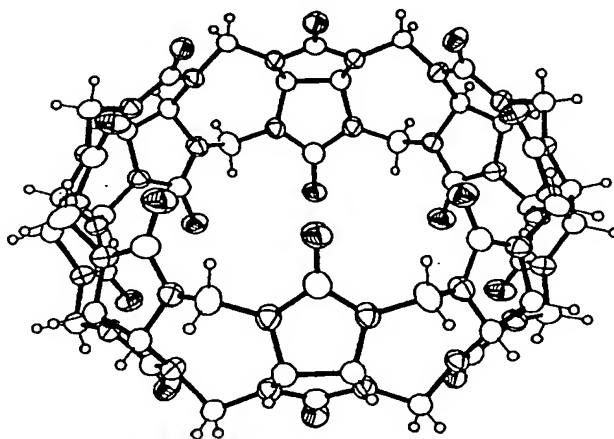
도면 3



도면 4.



도면 5



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.